

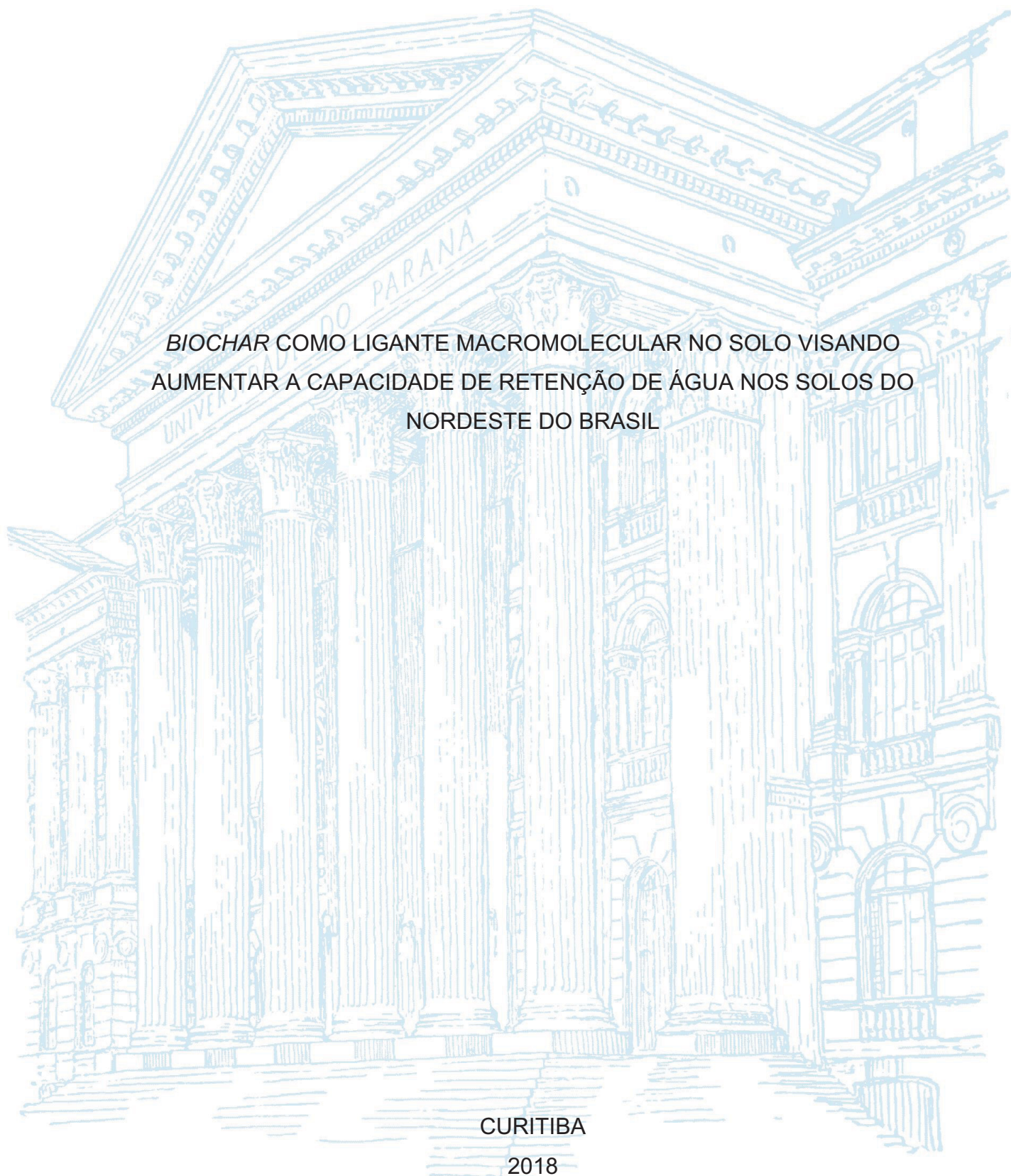
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO BATISTA

*BIOCHAR* COMO LIGANTE MACROMOLECULAR NO SOLO VISANDO  
AUMENTAR A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA NOS SOLOS DO  
NORDESTE DO BRASIL

CURITIBA

2018



ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO BATISTA

*BIOCHAR* COMO LIGANTE MACROMOLECULAR NO SOLO VISANDO  
AUMENTAR A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA NOS SOLOS DO  
NORDESTE DO BRASIL

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade  
Federal do Paraná, como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

B333B Batista, Estela Mari da Cunha Cardoso  
Biochar como ligante macromolecular no solo visando aumentar a  
capacidade de retenção de água nos solos do nordeste do Brasil [recurso  
eletrônico] / Estela Mari da Cunha Cardoso Batista – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências  
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Coorientador: Pro. Dr. Rilton Alves de Freitas

1. Biomassa. 2. Resíduos industriais. 3. Jogos educacionais. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Castilho, Marcos. III. Muller Junior,  
Bruno. IV. Título.

CDD 333.9539

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

**BIOCHAR COMO LIGANTE MACROMOLECULAR NO SOLO  
VISANDO AUMENTAR A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA  
NOS SOLOS DO NORDESTE DO BRASIL**

por

**ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO BATISTA**

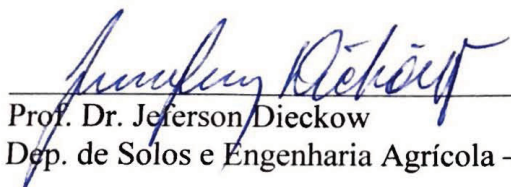
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



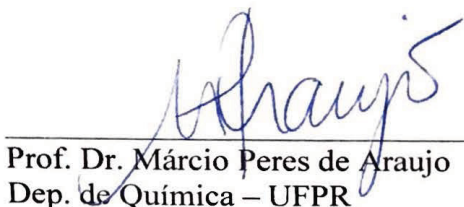
Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão  
Dep. de Química – UFS



Prof. Dr. Jeferson Dieckow  
Dep. de Solos e Engenharia Agrícola – UFPR



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 16 de abril de 2018.



A Deus, ao meu pai (*in memoriam*), à minha mãe Eliane, ao meu marido Luiz, e toda minha família que, estiveram do meu lado em todos os momentos e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Sem eles nada disso seria possível.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por não ter me deixado desistir.

Agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich pela excelente orientação, tanto na iniciação científica quanto no doutorado, pelo apoio durante todos estes anos, pela amizade, pelo incentivo nos momentos mais difíceis e por contribuir para meu crescimento profissional.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas por toda a atenção e orientação, pelas contribuições e ensinamentos que contribuíram para melhoria deste trabalho e para o meu crescimento.

Aos membros da banca examinadora, os professores: Dra. Luciane Romão (Departamento de Química da UFS), Prof. Dr. Jeferson Dieckow (Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR), Dr. Márcio Peres e Dr. Márcio Vidotti (ambos do Departamento de Química da UFPR), por terem gentilmente aceitado o convite para avaliar este trabalho.

À minha família, principalmente à minha mãe, Eliane, pelo inestimável amor, compreensão, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu marido, por toda a paciência, companheirismo, incentivo, amor e carinho.

Aos meus amigos de infância Mari pequena, Katy, Karen, Urbano, Alex e Welton, pelas gargalhadas e por estarem sempre ao meu lado.

Às minhas amigas Jaqueline Nicolini e Ana Paula, pela amizade sincera, que mesmo distante estão presentes em minha vida.

Aos amigos de faculdade Helder, Thaís, Mariana, Nanci, Ingrid e Flávia, pelas risadas, pelos conselhos e por sempre torcerem por mim.

Aos amigos de laboratório Juliana, Tassya, Andrea, Mayara 1 (e a pequena Lis), Mayara 2, Patrícia, Aline, Paulo (ic abusado), pela amizade, pelo apoio, pelos conselhos, correções e principalmente pelas risadas.

À Marta, pela ajuda inicial para a execução deste trabalho, pelos conselhos acadêmicos e correções.

Agradecimentos ao Dr. Ronny Ribeiro pela disponibilidade para as análises de EPR.

Agradecimentos a todos os funcionários do Departamento de Química da UFPR.

Agradecimentos ao LAMIR, Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, pelas análises de Microscopia eletrônica de varredura.

À Universidade Federal do Paraná, por ter me apoiado e ter sido minha casa durante estes anos.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém  
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”  
(Arthur Schopenhauer)



## RESUMO

A região Nordeste do Brasil é frequentemente exposta a secas severas. Embora chova na região por dois ou três meses ao ano, a presença de solos com baixa capacidade de retenção de água (WHC) e a forte incidência de luz solar provocam infiltração e rápida evaporação, gerando deficiência de água durante o restante do ano. Consequentemente, a baixa produtividade dos solos se deve em grande parte ao estresse hídrico e ao manejo inadequado, particularmente na topografia acidentada da terra e à falta de sistemas de drenagem. Os solos arenosos, como os presentes nesta região, não retêm água de forma eficiente e necessitam de irrigação intensiva para manter o abastecimento de água adequado às culturas durante a estação de crescimento. Neste trabalho, propõe-se o uso de condicionadores de solo derivados de resíduos agrícolas e industriais para melhorar a WHC do solo e diminuir a toxicidade de metais em solos contaminados, através da complexação do *biochar* com sondas metálicas ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ ). Cinco *biochars* foram preparados por pirólise a baixa temperatura (350 °C) sob atmosfera controlada de ar. As biomassas utilizadas foram: plantas de aguapé (AG), bagaço de cana (BC), casca de laranja (BL), cascas de coco verde (CS), cacho de dendê (DD) e finos de carvão (CV). Os solos investigados foram dois Neossolos Quartzarênicos, NEO1 e NEO2, do Estado de Sergipe, no Nordeste do Brasil. Após a mistura com 5% (m/m) de *biochar*, foi avaliado a WHC. Além disso, foi investigado a capacidade de complexação dos *biochars* com íons ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ ) de diferentes durezas de Pearson, avaliando as diferenças nos sítios de ligação formados. Ambos os solos apresentaram maior WHC, comparados às amostras originais. As amostras que proporcionaram a melhor retenção de água foram BC e DD para NEO1 e AG e DD para NEO2. Os resultados podem ser explicados pela formação de poros e pelo aumento da área superficial específica dos *biochars* preparados. Além disso, também é sugerido que a preservação de grupos funcionais oxigenados, tais como os de ácidos carboxílicos, fenóis, cetonas, etc., mantidos pela pirólise lenta, pode ser um mecanismo para melhorar o WHC desses solos através de ligações de hidrogênio entre os grupos presentes na superfície do *biochar* e a  $\text{H}_2\text{O}$ , observados pelas técnicas espectroscópicas utilizadas e pelas análises de pH, CTC, titulação potenciométrica e potencial zeta. A WHC pode melhorar as características de agregação associadas à criação de espaços porosos capazes de armazenar água, bem como a menor densidade do material. O uso de *biochars* poderia, portanto, contribuir para aliviar o estresse hídrico em regiões áridas do nordeste brasileiro. Em relação à complexação do *biochar*, foi observado pelas técnicas espectroscópicas utilizadas que houve complexação com o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ , exceto para a amostra CV. Portanto, é esperado que o *biochar* tenha potencialidade em quelar com outros íons presentes no meio em que for aplicado.

Palavras-chave: *Biochar*. Capacidade de retenção de água. Complexação.

## ABSTRACT

Brazil's Northeast region is frequently exposed to severe droughts. Although rain in the region for two or three months a year, the presence of soils with low water holding capacity (WHC) and strong sunlight incidence causes infiltration and rapid evaporation, respectively, generating deficiency of water throughout the rest of the year. Consequently, the low productivity of soils is due largely to water stress, and improper management, particularly in rugged topography of land, and the lack of drainage systems. The sandy soils such as those present in this region does not retain water efficiently and require intensive irrigation to maintain adequate water supply to the cultures during the growing season. In this work, we propose the use of soil conditioners derives from agricultural and industrial wastes to improve soil water supply and decrease metal toxicity in contaminated soils through the complexation of biochar with metal probes ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$ ). Five biochars were prepared by pyrolysis at a low temperature ( $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) under a controlled atmosphere of air. The biomasses were used: water hyacinth plants (AG), sugarcane bagasse (BC), orange peel (BL), green coconut shells (CS), palm oil bunch (DD) and charcoal fines (CV). The soils investigated were two Quartzarenic Neosols, NEO1 and NEO2, from Sergipe State in Northeast Brazil. After mixing with 5% (m/m) of biochar, WHC was evaluated. In addition, we investigated the complexing capacity of the biochars with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  ions of different Pearson hardnesses, evaluating the differences in the binding sites formed. Both soils showed increased water retention capacity, compared to the original samples. The biochars that provided the best water retention were BC e DD for NEO1 and AG e DD for NEO2. The results can be explained by the formation of pores and the increase of the specific surface area of the prepared biochars. In addition, it is also suggested that the preservation of oxygenated functional groups, such as carboxylic acids, phenols, ketones, etc., maintained by slow pyrolysis, may be a mechanism to improve the WHC of these soils through hydrogen bonds between the present groups on the surface of the biochar and  $\text{H}_2\text{O}$ , observed by the spectroscopic techniques used and the pH, CTC, potentiometric titration and zeta potential analyzes. WHC can improve the aggregation characteristics associated with the creation of porous spaces capable of storing water as well as the lower density of the material. The use of biochars could, therefore, contribute to alleviate water stress in the arid regions of northeastern Brazil. In relation to the complexation of the biochar, it was observed by the spectroscopic techniques used that there was complexation with the  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$ , except for the sample CV. Therefore, it is expected that the biochar has the potential to chelate with other ions present in the medium in which it is applied.

Keywords: Biochar. Water holding capacity. Complexation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – NOVA DELIMITAÇÃO DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO.....	26
FIGURA 2 – PERFIL TOPOGRÁFICO DOS SOLOS.....	28
FIGURA 3 – AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECA AGRÍCOLA DE ACORDO COM O ÍNDICE INTEGRADO DE SECA (IIS). (A) PERÍODO DE DEZEMBRO/2017; (B) PERÍODO DE JANEIRO/2018 .....	32
FIGURA 4 – MAPA DO BRASIL MOSTRANDO A VARIABILIDADE DE RESÍDUOS NAS DIFERENTES REGIÕES DO PAÍS .....	34
FIGURA 5 – PRINCIPAIS COMPONENTES PRESENTES NA BIOMASSA .....	36
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DA CELULOSE.....	36
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA HEMICELULOSE .....	37
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA LIGNINA.....	38
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DOS PRECURSORES BÁSICOS NA FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DA LIGNINA .....	39
FIGURA 10 – PLANTA AQUÁTICA DA ESPÉCIE <i>EICHHORNIA CRASSIPES</i> .....	40
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA TÍPICA DA CANA-DE-AÇÚCAR ILUSTRANDO AS PARTES DA PLANTA .....	42
FIGURA 12 – FOTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	42
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DA LARANJA .....	43
FIGURA 14 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LARANJA EM PORCENTAGEM DE MATÉRIA SECA .....	44
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO COCO .....	46
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO FRUTO E SEMENTE DO DENDÊ.....	48
FIGURA 17 – CACHOS DE DENDÊ APÓS COLHEITA DOS FRUTOS (ENGAÇO).....	48
FIGURA 18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA E AS TERRAS PRETAS DE ÍNDIO .....	50
FIGURA 19 – DESENVOLVIMENTO ESTRUTURAL DO <i>BIOCHAR</i> COM AUMENTO DA TEMPERATURA.....	55

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA ESTRUTURA DO <i>BIOCHAR</i> .....	57
FIGURA 21 – ESQUEMA DAS CARACTERÍSTICAS DO <i>BIOCHAR</i> E SUAS APLICAÇÕES .....	59
FIGURA 22 – ESPAÇO POROSO EM SOLO ARENOSO VS SOLO ARGILOSO....	61
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FUNÇÕES QUÍMICAS DO <i>BIOCHAR</i> . (1) ESQUEMATIZAÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> COM ESTRUTURA INTERNA INERTE E ESTRUTURA PERIFÉRICA FUNCIONALIZADA; (2) RETENDO ÁGUA; (3) ESTRUTURANDO O SOLO PROMOVENDO INTERAÇÕES COM POLÍMEROS INORGÂNICOS; (4) COORDENANDO COM ÍONS METÁLICOS NUTRIENTES – OU TÓXICOS – PARA AS PLANTAS .....	63
FIGURA 24 – FORNO TUBULAR PARA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS.....	67
FIGURA 25 – ESQUEMA DO EXPERIMENTO DE MOLHAGEM/SECAGEM PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA ....	76
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SOLOS NEO 1 E NEO2.....	80
FIGURA 27 – ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	82
FIGURA 28 – ESPECTROS DE EPR OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> EM CAMPO MAGNÉTICO DE 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE ( $\approx 300$ K).....	84
FIGURA 29 – ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE DO TIPO SEMIQUINONA, ONDE NA REDUÇÃO SOMA-SE $H^+$ E NA OXIDAÇÃO SUBTRAI-SE $H^+$ .....	86
FIGURA 30 – ESPECTROS DE RMN DE $^{13}C$ OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> . OS NÚMEROS ABAIXO DA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS CORRESPONDEM AOS ÍNDICES DE HIDROFILICIDADE DAS MESMAS. ....	87
FIGURA 31 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS PARCIAIS DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS (CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA) .....	89
FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV OBTIDAS PARA OS <i>BIOCHARS</i> .....	90
FIGURA 33 – TG E DTG DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS.....	93



FIGURA 34 – TG E DTG DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	94
FIGURA 35 – DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> . ....	98
FIGURA 36 – RESULTADOS DE CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC) PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	103
FIGURA 37 – CURVAS DE TITULAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> , MEDIDOS A 25 °C E FORÇA IÔNICA 0,1 M (KCl).....	104
FIGURA 38 – GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	106
FIGURA 39 – GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS E MISTURAS.....	107
FIGURA 40 – IMAGEM DA ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO PARA A AMOSTRA DE <i>BIOCHAR</i> CC.....	109
FIGURA 41 – EVOLUÇÃO DA WHC DOS SOLOS NEO1 E NEO2 DURANTE O PERÍODO EXPERIMENTAL (WHC MÉDIO DE TODOS OS TRATAMENTOS (SOLO + <i>BIOCHAR</i> ) E CONTROLE).....	112
FIGURA 42 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES <i>BIOCHARS</i> AOS SOLOS NEO1 E NEO2, EM FUNÇÃO DO SOLO E <i>BIOCHAR</i> . AS BARRAS VERTICAIS INDICAM INTERVALOS DE CONFIANÇA DE 0,95. ....	113
FIGURA 43 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES <i>BIOCHARS</i> AOS SOLOS NEO1 E NEO2 DO NORDESTE DO BRASIL, EM FUNÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> E DO PERÍODO DE ENVELHECIMENTO (WHC MÉDIO DOS SOLOS NEO1 E NEO2).....	114
FIGURA 44 – AUMENTO RELATIVO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES <i>BIOCHARS</i> AOS SOLOS NEO1 E NEO2 DO NORDESTE DO BRASIL, EM FUNÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> E DO PERÍODO DE ENVELHECIMENTO (WHC MÉDIO DOS SOLOS NEO1 E NEO2). AS BARRAS VERTICAIS INDICAM INTERVALOS DE CONFIANÇA DE 0,95. ....	115
FIGURA 45 – INTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA DO <i>BIOCHAR</i> COM MOLÉCULAS DE ÁGUA.....	119

FIGURA 46 – ESPECTROS DE FTIR EM SEGUNDA DERIVADA (FUNÇÃO KUBELKA-MUNK).....	121
FIGURA 47 – ESPECTROS DE DRUV-vis EM SEGUNDA DERIVADA (FUNÇÃO KUBELKA-MUNK).....	123
FIGURA 48 – ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> COMPLEXADAS COM ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ .....	125
FIGURA 49 – ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> COMPLEXADAS COM ÍONS $\text{VO}^{2+}$ .....	127
FIGURA 50 – CORRELÇÃO ENTRE OS VALORES $A_{\text{ISO}}$ E $G_{\text{ISO}}$ E O AMBIENTE LIGANTE DO VANÁDIO (IV). ONDE A LINHA INCLINADA A ESQUERDA SÃO REFERENTES A COMPLEXOS $T_d$ E $O_h$ , E A LINHA MENOS INCLINADA, MAIS ABAIXO, SÃO OS COMPLEXOS $C_{4v}$ .....	129

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DA SECA NAS REGIÕES COM CALENDÁRIO DE PLANTIO VIGENTE .....	31
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA DO COCO VERDE .....	46
TABELA 3 – RENDIMENTOS DE PRODUTOS OBTIDOS DE DIFERENTES TIPOS DE PROCESSOS DE PIRÓLISE .....	52
TABELA 4 – PROPORÇÃO RELATIVA DOS CONSTITUINTES ENCONTRADOS NOS <i>BIOCHARS</i> .....	56
TABELA 5 – RELAÇÃO DA TEXTURA DO SOLO COM ALGUMAS PROPRIEDADES DO SOLO .....	61
TABELA 6 – CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL DO SOLO .....	67
TABELA 7 – PARÂMETROS DE EPR OBTIDOS PARA OS <i>BIOCHARS</i> .....	85
TABELA 8 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE), VOLUME TOTAL DE POROS (VTP) OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> ....	95
TABELA 9 – ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N, O E AS RAZÕES ATÔMICAS H/C, N/C E O/C) DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	98
TABELA 10 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> (pH EM ÁGUA; pH EM KCl E ÁREA $\Delta$ pH).....	100
TABELA 11 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS E SOLO + <i>BIOCHAR</i> (pH EM ÁGUA; pH EM KCl E ÁREA $\Delta$ pH) .....	101
TABELA 12 – VALORES DE pKa E mmol DE GRUPOS ORGÂNICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> .....	105
TABELA 13 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO ( $\theta$ ) FORMADOS POR GOTAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS (ÁGUA E DIODOMETANO) E COMPONENTES POLARES E DISPERSIVOS DE ENERGIA SUPERFICIAL EM DIFERENTES AMOSTRAS DE <i>BIOCHARS</i> E SOLOS.....	110
TABELA 14 – PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO <i>BIOCHAR</i> Cu <sup>2+</sup> .....	126
TABELA 15 – PARÂMETROS DE EPR PARA COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO <i>BIOCHAR</i> VO <sup>2+</sup> .....	128

TABELA 16 – PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPLEXOS DE <i>BIOCHAR</i> E O ÍON $\text{Cu}^{2+}$ .....	130
TABELA 17 – PARÂMETROS DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS NOS COMPLEXOS DE <i>BIOCHARS</i> CALCULADOS .....	131



## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

A	- Constante de interação hiperfina
AG	- Plantas de aguapé
ANA	- Agência Nacional das Águas
ASE	- Área superficial específica
BC	- Bagaço de cana-de-açúcar
BL	- Bagaço de laranja
CC	- Casca de coco verde
CEMADEN	- Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais
CGEE	- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	- Capacidade de troca de cátions
CV	- Finos de carvão vegetal
DD	- Cachos de dendê
DRUV-vis	- Espectroscopia de Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa
DRX	- Difração de Raios-X
DQ	- Departamento de Química
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
ES	- Energia de superfície
FAO	- Food and Agriculture Organization of the United Nations
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H/C	- Razão atômica hidrogênio/carbono
HPA	- Hidrocarboneto policíclico aromático
I	- Número quântico nuclear de spin
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEP	- Ponto isoelétrico
IIS	- Índice Integrado de Seca
IPEA	- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LABPPAM	- Laboratório de Processos e Projetos Ambientais
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MOS	- Matéria Orgânica do Solo
ND	- Não detectável

NEO1	- Solo Neossolo Quartzarênico 1
NEO2	- Solo Neossolo Quartzarênico 2
pH	- Potencial hidrogênio
RLO	- Radical Livre Orgânico
RMN <sup>13</sup> C	- Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C
SUDENE	- Superintendência do desenvolvimento do Nordeste
TGA	- Análise Termogravimétrica
TPI	- Terra Preta de Índio
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UFS	- Universidade Federal de Sergipe
USDA	- United States Department of Agriculture
VTP	- Volume total de poros
WHC	- Water Holding Capacity

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\zeta$  - Potencial Zeta

$\theta$  - Ângulo de Contato

$\delta$  - Deslocamento Químico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>25</b>
2.1	O SEMIÁRIDO BRASILEIRO .....	25
2.2	RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO NORDESTE BRASILEIRO.....	33
2.2.1	Biomassa .....	35
2.2.1.1	Composição química da biomassa .....	35
2.3	BIOMASSAS UTILIZADAS NESSE TRABALHO.....	39
2.3.1	Plantas de aguapé (AG) .....	39
2.3.2	Bagaço de cana-de-açúcar (BC) .....	41
2.3.3	Bagaço de laranja (BL).....	43
2.3.4	Finos de carvão vegetal (CV) .....	44
2.3.5	Casca de coco verde (CC) .....	45
2.3.6	Cacho de dendê (DD).....	47
2.4	<i>BIOCHAR</i> .....	49
2.4.1	História .....	49
2.4.2	A produção do <i>biochar</i> .....	50
2.4.3	Propriedades do <i>biochar</i> .....	55
2.4.4	Aplicações do <i>biochar</i> .....	58
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>65</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	65
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	65
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>66</b>
4.1	BIOMASSAS UTILIZADAS .....	66
4.2	PREPARAÇÃO DOS <i>BIOCHARS</i> .....	66
4.3	CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS.....	67
4.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ESTUDADOS .....	67
4.4.1	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	67
4.4.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	68
4.4.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	68
4.4.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C (RMN de <sup>13</sup> C) ..	69
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.4.6	Termogravimetria (TGA).....	70



4.4.7	Medida de área superficial específica – Método BET .....	70
4.4.8	Análise Elementar (CHNO).....	71
4.4.9	pH de superfície.....	71
4.4.10	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	71
4.4.11	Titulação potenciométrica de grupos funcionais .....	72
4.4.12	Potencia Zeta ( $\zeta$ ).....	73
4.4.13	Medidas de Ângulo de Contato ( $\theta$ ) .....	73
4.5	EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO E CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA “WATER HOLDING CAPACITY” (WHC).....	75
4.6	COMPLEXAÇÃO DOS <i>BIOCHARS</i> COM OS ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{VO}^{2+}$ .....	76
4.6.1	Caracterizações dos complexos .....	77
4.6.1.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	77
4.6.1.2	Espectroscopia de Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRUV-vis).....	77
4.6.1.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	77
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ESTUDADOS .....	79
5.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	79
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	81
5.1.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	83
5.1.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN de $^{13}\text{C}$ )..	87
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
5.1.6	Termogravimetria (TGA).....	91
5.1.7	Medida de área superficial específica – Método BET .....	94
5.1.8	Análise Elementar (CHNO).....	96
5.1.9	pH de superfície.....	99
5.1.10	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	102
5.1.11	Titulação potenciométrica de grupos funcionais .....	104
5.1.12	Potencia Zeta ( $\zeta$ ).....	105
5.1.13	Medidas de Ângulo de Contato ( $\theta$ ) .....	109
5.2	EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO E CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA “WATER HOLDING CAPACITY” (WHC).....	111
5.3	COMPLEXAÇÃO DOS <i>BIOCHARS</i> COM OS ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{VO}^{2+}$ .....	119
5.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	121
5.3.2	Espectroscopia Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRUV-vis)....	122

5.3.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	124
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>133</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>134</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A área do semiárido brasileiro é frequentemente exposta a secas rigorosas. Embora chova na região durante dois ou três meses por ano, a presença de solos com baixa capacidade de retenção de água e a forte incidência solar provocam, infiltração e evaporação rápida causando deficiência de água durante todo o resto do ano. A atividade agrícola sob esta condição é pouco intensa e não contínua.

Embora as deficiências de precipitação sejam importantes, a severidade da seca agrícola geralmente está mais associada com escassez na umidade do solo e nas plantas. Estes impactos da seca sobre a vegetação são classificados como a seca vegetativa. (RULINDA et al., 2012). Os solos arenosos, como os presentes nesta região, são solos rasos, ou seja, não retêm a água de forma eficiente e requerem irrigações intensas para manter o abastecimento de água apropriado para as culturas durante a estação de crescimento. (CIRILO, 2008).

Mais de 80% dos estabelecimentos agrícolas no Nordeste do Brasil consistem em pequenos agricultores que praticam agricultura de subsistência. (IBGE, 2009). Milhares de agricultores de subsistência veem seus meios de subsistência desaparecerem durante a seca. Outras consequências das secas são a fome, a desnutrição, a miséria e a migração para os centros urbanos (êxodo rural).

A história da nossa agricultura se traduz em benefícios ao país, como: geração de empregos, maior contribuição ao desenvolvimento regional e nacional e mais alimentos. Porém, além da seca, um dos problemas atuais na agricultura e na agroindústria é a quantidade de resíduos gerados e seu posterior destino e/ou tratamento, que são potencialmente impactantes ao meio ambiente. Os impactos ambientais em relação a esses resíduos decorrem da alta carga orgânica, em muitas vezes, superior a capacidade de decomposição microbiana do ambiente, por oxidação a CO<sub>2</sub>, gerando subprodutos que podem ser tóxicos, cumulativos e de difícil degradação. (GLASER et al., 2002; KEITH et al., 2011).

No estado de Sergipe, escolhido como projeto piloto para o Nordeste Brasileiro, são gerados anualmente cerca de 1700 toneladas de resíduos da agroindústria do coco, laranja, cana-de-açúcar, entre outros, e mais de 19 mil toneladas de resíduos da silvicultura, os quais muitas vezes não são tratados de forma adequada, porém, esses resíduos de biomassas quando adequadamente

processados podem ser reutilizados na produção de novos materiais. (MANGRICH, 2013).

A biomassa é definida como toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal (como poda de árvores, resíduos agrícolas e esterco animais) que pode ser utilizada para produção de energia. (DEMIRBAŞ, 2001). É composta por celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>, hemicelulose ( $C_5H_8O_4$ )<sub>m</sub>, lignina ( $C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}$ )<sub>n</sub>, extrativos e cinzas. Uma das características importantes destes materiais é ser fonte renovável de energia, podendo ser empregada como combustível na produção de energia térmica ou energia elétrica. (KEMAUSUOR et al., 2014).

Portanto, o reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos empregados na agricultura e na agroindústria pode evitar a acumulação dos resíduos, contribuindo para o controle da poluição, proporcionando melhores condições de saúde pública e viabilizando a sustentabilidade do crescimento da produção agrícola. (IPEA, 2012). Deste modo, as biomassas escolhidas para este estudo foram: bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de laranja, casca de coco, cachos de dendê, plantas de aguapé e finos de carvão vegetal. Estas foram escolhidas devido a quantidade de resíduos gerados nas regiões produtoras, por já terem sido estudadas por nosso grupo de pesquisa, e por serem prejudiciais ao meio ambiente e a saúde da população. (REZENDE, 2013; ANGELO, 2014; DOUMER et al., 2015, 2016; DE JESUS et al., 2017).

A escassez de água é agora a maior ameaça em regiões áridas e semiáridas, como é o caso do Nordeste Brasileiro. Estabelecer um equilíbrio entre os recursos hídricos e as exigências em escala de captação poderia ser uma das estratégias mais importantes para superar esse problema. (ROSE & LEVINSON, 2013).

Assim, uma aplicação em potencial destes resíduos é a obtenção de produtos carbonáceos, como o *biochar*. O *Biochar*, ou biocarvão, é um carvão vegetal produzido para utilização agrícola, preparado a partir da decomposição térmica de materiais orgânicos na ausência ou deficiência de oxigênio (pirólise). (LEHMANN et al., 2006; ZHANG et al., 2015).

O processo de degradação termal inclui a pirólise rápida (maior rendimento de produtos líquidos), pirólise lenta ou carbonização (maior rendimento de produto sólido) e gaseificação (maior rendimento de produtos gasosos). Diante da variedade de processos térmicos para tratamento da biomassa, juntamente com o objetivo do

trabalho (material sólido para aplicação no solo), definiu-se a pirólise lenta como melhor opção. (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

A natureza e qualidade do *biochar* dependerá da biomassa utilizada, da temperatura e taxa do processo de aquecimento. Por exemplo, o *biochar* produzido a partir de resíduo animal terá um conteúdo de nutrientes e propriedades químicas diferentes do que os provenientes de resíduos de culturas. Um *biochar* produzido a 700 °C terá diferentes características de adsorção comparado com um *biochar* produzido a 400 °C. (QUAYLE, 2010).

O *biochar* pode ser utilizado como corretivo de solo e pode influenciar diversas propriedades e processos do solo. (LEHMANN & JOSEPH, 2009). Vários estudos tem mostrado que a presença de *biochar* no solo pode aumentar a disponibilidade de nutrientes (LAIRD et al., 2010; DE FIGUEREDO et al., 2017), a atividade microbiana, a retenção de água (BASSO et al., 2013; YU et al., 2017) e o sequestro de carbono (VENTURA et al., 2013; GUL et al., 2015), e pode reduzir as necessidades de fertilizantes, as emissões de gases de efeito estufa (CAYUELA et al., 2013; YANG et al., 2016), reduzindo a lixiviação de nutrientes e erosão. (SOHI et al., 2009; WOOLF et al., 2010).

Frente aos problemas da seca e a grande quantidade de resíduos sólidos gerados pela agricultura, foi criado um projeto piloto entre a Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a Universidade Federal de Sergipe (UFS) para tentar minimizar os efeitos destes problemas no Nordeste Brasileiro. O foco deste estudo é a utilização de *biochar* para melhorar a capacidade de retenção de água (em inglês “water holding capacity” (WHC)) (MANGRICH, 2013), as propriedades físicas do solo e a produtividade das culturas desta região. (GLASER et al., 2002; VACCARI et al., 2011).

Uma das propriedades físicas para um solo produtivo é a capacidade de retenção de água (WHC – “Water Holding Capacity”). A WHC é a medida da quantidade de água retida em um material que foi saturado e deixou-se drenar lentamente - é uma medida padrão de disponibilidade de água para as plantas. (KINNEY et al., 2012; KLEIN; KLEIN, 2015). As melhorias nos potenciais do solo dependem da estrutura física e química do *biochar*, e da taxa de aplicação no solo. (NOVAK et al., 2009; VAN ZWIETEN et al., 2010). O aumento da WHC, depois da adição deste material ao solo (CASE et al., 2012; GLAB et al., 2016) está relacionada com a textura, estrutura do solo, porosidade e a área superficial, porém

a magnitude desse efeito depende do tipo de matéria-prima e das condições de pirólise. (UZOMA et al., 2011). Os solos arenosos, como os que encontramos no semiárido nordestino, apresentam baixa WHC, pois seu grande espaço poroso permite a drenagem livre da água dos solos. (REICHARDT, 1990).

Em combinação com outras estratégias de manejo de terra, este trabalho propõe como uma alternativa viável a aplicação de *biochar* provenientes de resíduos da agricultura e da agroindústria (outro problema da região Nordeste), que apresenta grande potencial para a melhoria efetiva das características físicas, químicas e biológicas do solo, especialmente a capacidade de retenção de água (WHC). Estas estratégias ajudariam reduzir a quantidade de água de irrigação exigida pelas culturas nestas regiões, onde os recursos de água são bastante escassos, e fará com que o *biochar* desempenhe um papel significativo na gestão de água, reduzindo insumos agrícolas e maximizando a produtividade das culturas. Deste modo, o solo reteria a água durante os períodos de chuva, liberando-a aos poucos durante a seca, alongando assim o uso do solo nordestino para as atividades da agricultura e da pecuária.

Além disso, estudou-se a utilização de sondas metálicas como  $\text{Cu}^{2+}$  (ácido de dureza intermediária),  $\text{VO}^{2+}$  (ácidos duros) de Pearson, para verificar a capacidade do *biochar* formar quelatos com íons metálicos do solo. (PEARSON, 1963; ANGELO et al., 2014). Através deste estudo pode-se prever a presença de grupos complexantes, mais ou menos estáveis, com diferentes íons metálicos nutrientes ou tóxicos para as plantas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O SEMIÁRIDO BRASILEIRO

O semiárido brasileiro abrange boa parte da região Nordeste, compreendendo, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), os estados do Ceará, Rio Grande do Norte, a maior parte da Paraíba e Pernambuco, Sudeste do Piauí, Oeste de Alagoas e Sergipe, região central da Bahia e uma faixa que se estende em Minas Gerais, seguindo o Rio São Francisco, juntamente com um enclave no vale seco da região média do rio Jequitinhonha. Esta região ocupa uma área aproximada de um milhão de  $\text{km}^2$  (FIGURA 1). (ANA, 2005; CGEE, 2016).



FIGURA 1 – NOVA DELIMITAÇÃO DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO



FONTE: Superintendência do Desenvolvimento no Nordeste. (SUDENE, 2017).

A área do semiárido brasileiro é marcada pela escassez e longos períodos de estiagem, apresentam precipitação pluviométrica média anual entre 400 e 800 mm e evapotranspiração média anual de 1500 a 2000 mm, com chuvas irregulares e concentradas em 2 a 3 meses do ano. (KOSMINSKY & ZUFFO, 2009). Essas características resultam na ocorrência de secas rigorosas. É uma região que tem como características temperaturas entre 23 e 27 °C, e apresenta vegetação de

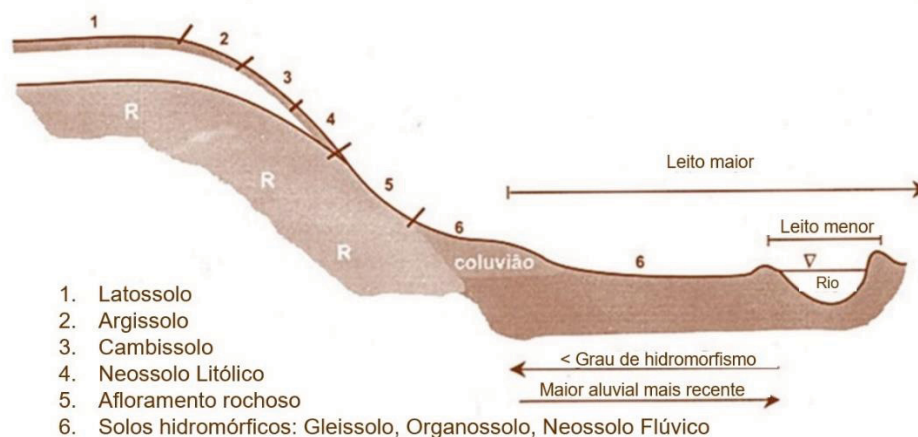
Caatinga, com solos arenosos, rasos, salinos e que apresentam baixa capacidade de retenção de água. Em virtude da deficiência hídrica e de chuvas irregulares na região, a prática de irrigação é de suma importância para garantir a produção agrícola, porém é necessário manejo adequado para evitar a salinização do solo. (QUEIROZ et al., 2016). A precipitação anual em Paris (França) é similar em sua quantidade à precipitação sobre partes do Nordeste, porém a distribuição das chuvas ocorre durante o ano todo, não ocasionando eventos de seca.

A região do planalto nordestino é composta de arenito metamorfoseado derivado de rochas sedimentares consolidadas na era Proterozóica. O arenito é composto normalmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>, mas pode ter quantidades apreciáveis de feldspatos ((Na,K)AlO<sub>2</sub>[SiO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[SiO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), micas, (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>, e uma concentração alta de óxido de ferro, principalmente hematita, que dá a estas rochas cor rosa avermelhada. Os solos gerados a partir da decomposição de arenito são extremamente pobres em nutrientes e altamente ácidos, formando depósitos arenosos. Eles apresentam alta porosidade e são bastante permeáveis. A penetração da água até camadas mais profundas faz com que ele seja mais seco devido a menor retenção de água, por ser um solo arenoso. Assim, plantas e micro-organismos têm mais dificuldade para crescer nessas condições. (CIRILO, 2008).

Nas topossequências mais comuns (FIGURA 2) pode-se observar nos topos das colinas rasas dos sertões e nas altas vertentes solos do tipo Argissolos (pouco profundos a profundos, bem drenados, texturas arenosa/argilosa e fertilidade natural média) e Luvisolos (pouco profundo, moderadamente drenados, alta fertilidade e textura média/arenosa). Em regiões de maiores declives, predominam Neossolos Litólicos (solos rasos, textura arenosa, pedregosos e apresentam fertilidade natural média) e os afloramentos rochosos. Já nas baixas vertentes, pode-se observar a ocorrência de Planossolos (pouco profundos, mal drenados, texturas arenosa/argilosa, média a baixa fertilidade natural) e Vertissolos (solos rasos, mal drenados, textura arenosa e fertilidade alta). Há predominância de Neossolos Flúvicos nas áreas de planícies fluviais (fundo dos vales), que normalmente são profundos, mal drenados, textura indiscriminada e apresentam fertilidade natural alta. (EMBRAPA, 2006). Essas planícies, por possuírem solos mais férteis, são densamente povoadas e possibilitam uma intensificação da vida agrária (agricultura de subsistência), fundamental para a sobrevivência do sertanejo, mesmo durante a seca. (CGEE, 2016).



FIGURA 2 – PERFIL TOPOGRÁFICO DOS SOLOS



Um dos solos arenosos presente no semiárido brasileiro e avaliado neste trabalho é o Neossolo Quartzarênico. Estes solos são denominados frágeis por apresentarem textura arenosa, baixa disponibilidade de nutrientes, alta drenabilidade, baixo teor de matéria orgânica e baixa CTC. Além disso, são altamente ácidos (apresentam pH em água entre 4,5 e 5,5) e são essencialmente quartzosos. Estas características limitam o uso destes solos para fins agrícolas, onde tem-se áreas dependentes de chuva. Tendo em vista que a grande quantidade de areia grossa predomina sobre a fina, estes solos apresentam uma limitação quanto a capacidade de armazenamento de água disponível. Deste modo, os Neossolos Quartzarênicos são considerados inviáveis para a agricultura, porém práticas de manejos que aumentem os teores de matéria orgânica podem reduzir este problema. (ALBUQUERQUE et al., 2011; CUNHA et al., 2010).

A seca é um tipo de processo meteorológico definido por limites espaciais e temporais. Pode ser entendida como deficiência em precipitação pluviométrica por um extenso período, ou chuva em uma determinada região por um período de tempo muito grande, resultando em escassez hídrica. (EAKIN et al., 2014; SENA et al., 2014). O conceito depende das características climáticas, hidrológicas, e do tipo de impacto produzidos na região abrangida. De maneira geral, a seca é um fenômeno natural caracterizado pela deficiência de precipitação durante um período, resultando na escassez de água para as atividades humanas. Este fenômeno natural e recorrente é considerado um “desastre natural” sempre que ocorre de forma intensa em locais densamente habitados, resultando em danos (materiais e

humanos) e prejuízos (socioeconômicos). Geralmente as secas são classificadas em: seca meteorológica (falta de precipitação na região durante um longo período de tempo); seca agrícola (deficiência na disponibilidade de água para cultivo ou crescimento vegetal); seca hidrológica (se refere a um período prolongado em que os níveis da água superficial (rios, lagos e reservatórios) ou subterrânea ficam abaixo da média); seca socioeconômicas (falha nos sistemas de recursos hídricos para atender às demandas, o que afeta as atividades humanas, tanto diretamente como indiretamente). (WILHITE, 2000; SON et al., 2012; UDMALE et al., 2014).

A seca, seja ela por questões meteorológicas ou hidrológicas, faz com que a indisponibilidade de água apresente diversos impactos ambientais, econômicos e sociais, sendo os mais significativos a escassez de água (como consequente disponibilidade de água, na maioria das vezes contaminada, através de carros pipa ou em pouca quantidade, ocasionando perdas na agricultura e na pecuária) e a escassez de alimentos (com menor consumo para a população e animais). (HORTON et al., 2010).

As secas sempre existiram no Nordeste. Antigamente, antes do crescimento populacional (meados do século XVI), não havia grandes problemas, pois, a Caatinga (ecossistema predominante) era adaptado ao clima e as variações periódicas. Porém, quando ocorria casos de seca extrema, observava-se a migração das populações indígenas para o litoral. Contudo, a vulnerabilidade às secas aumentou quando os colonizadores começaram a mudar a paisagem do sertão, com o estabelecimento de fazendas e com desmatamentos para a criação de animais. (CGEE, 2016).

Ao longo da história, foram registradas várias grandes secas. Os primeiros relatos de ocorrência de seca no Nordeste brasileiro datam o final do século XVI. Desde então, inúmeros registros foram feitos, sendo relatadas por várias fontes. (MOURA & SHUKLA, 1981; MAGALHÃES et al., 1988; CGEE, 2012; GUTIÉRREZ et al., 2014; WILHITE et al., 2014) e atualizada por Marengo et. al., (2016). A história das secas pode ser resumida nesta lista de anos: 1583, 1603, 1624, 1692, 1711, 1723–1724, 1744–1746, 1754, 1760, 1772, 1766– 1767, 1777–1780, 1784, 1790–1794, 1804, 1809, 1810, 1816–1817, 1824–1825, 1827, 1830–1833, 1845, 1877–1879, 1888–1889, 1891, 1898, 1900, 1902–1903, 1907, 1915, 1919, 1932–1933, 1936, 1941–1944, 1951–53, 1958, 1966, 1970, 1976, 1979–1981, 1982–1983, 1992–1993, 1997–1998, 2001–2002, 2005, 2007, 2010, e 2012–2015.

Nas últimas décadas, as secas aumentaram em frequência e intensidade em grande parte do planeta e podem estar relacionadas com as mudanças climáticas (MARENGO, 2009; ZHOU et al., 2011). Estes eventos geraram grandes perdas na produção agrícola e pecuária, perda de vidas humanas para a fome, desnutrição, doenças e deslocamentos de pessoas, bem como impactos nas economias regionais e nacionais. (MARENGO et al., 2016). No Brasil, o percentual de área que foi afetada pela seca duplicou da década de 1970 para o início dos anos 2000, principalmente na área semiárida do Nordeste do Brasil. (NAGARAJAN, 2010).

As secas severas causadas por variações climáticas prejudicam o crescimento das plantações e também causam sérios problemas sociais porque muitas pessoas que habitam a região vivem em situação de extrema pobreza (MARENGO, 2009). Mais de 80 % dos estabelecimentos agrícolas no Nordeste do Brasil consistem em pequenos agricultores que praticam agricultura de subsistência, onde muitos deles veem seus meios de subsistência desaparecerem durante os períodos de seca. (IBGE, 2009).

A seca que se intensificou em 2012 e se estendeu até 2015 é considerada a mais grave nas últimas décadas e teve impacto em muitos distritos nas regiões semiáridas, afetando quase 10 milhões de pessoas. (MARENGO et al., 2016; BRITO et al., 2017). A seca deste período teve fortes impactos na produção agrícola, resultando em perdas econômicas de US\$ 1,6 bilhão para as culturas mais importantes (feijão, arroz, milho, banana, algodão, cana-de-açúcar, mandioca, café e soja) de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Rossato et al. (2017) avaliaram os impactos da seca sobre a renda agrícola, considerando os dados de precipitação (mm/mês) e armazenamento de água no solo. Foram utilizadas diferentes culturas da região semiárida brasileira (arroz, feijão, milho e mandioca) e estas foram avaliadas no ano 2000 (neutro) e 2012 (seca). Os resultados mostraram que no ano de 2012, período que a seca foi considerada a pior em 30 anos, a área de estudo apresentou valores baixos de precipitação, o que diminuiu a produção de culturas da região.

As políticas públicas de combate à seca, como linhas de crédito disponíveis para pequenos agricultores e a distribuição de água por caminhões-tanque (carros pipa), diminuíram um pouco os impactos. Porém, durante as crises, elas podem ter sido insuficientes para resistir à seca no período de 2012-2015. (GUTIÉRREZ et al., 2014).

Embora as secas sejam mais associadas ao Nordeste, elas também ocorrem em outras regiões do Brasil, e as populações estão cada vez mais conscientes da sua vulnerabilidade à seca devido a restrições de água, apagões de energia e reservatórios de água vazias. (GETIRANA, 2016).

Um outro exemplo foi a seca histórica no Sudeste do Brasil em 2014-2015. As consequências da falta de chuvas, juntamente com o mau planejamento no fornecimento e distribuição de água e na ocupação irregular e/ou desordenada das encostas resultou em uma crise de água e na severa redução dos principais sistemas de abastecimento de água. O sistema de reservatório de água do Cantareira registrou menos de 11% da sua capacidade em 2015. (VOICE OF AMERICA, 2015). Os moradores da região Sudeste precisaram aprender a viver com menos água e a crise hídrica e de abastecimento se transformou em problema político, tanto em nível estadual quanto federal. (CGEE, 2016).

O cenário climático atual apresentou no mês de janeiro de 2017 acumulados inferiores a 60 mm na maior parte dos municípios da região semiárida, enquanto acumulados superiores a 120 mm foram registrados no leste dos estados do Maranhão e do Piauí, indicando um aumento das áreas com a condição “muito seco” em relação ao mês de dezembro de 2016. A TABELA 1 mostra a avaliação dos impactos da seca nas regiões com o plantio vigente.

TABELA 1 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DA SECA NAS REGIÕES COM CALENDÁRIO DE PLANTIO VIGENTE

UF	Nº de municípios com mais de 50% de área impactada	Área impactada	Nº de estabelecimentos de agricultura familiar impactados
AL	ND	ND	ND
BA	107	11.572.093,29	204.794
CE	49	2.070.076,23	65.980
ES	7	323.393,08	7.883
MA	1	96.650,43	840
MG	41	2.970.107,59	46.735
PB	73	1.424.640,15	40.829
PE	36	2.146.181,70	67.820
PI	54	2.202.879,58	48.536
RN	ND	ND	ND
SE	ND	ND	ND

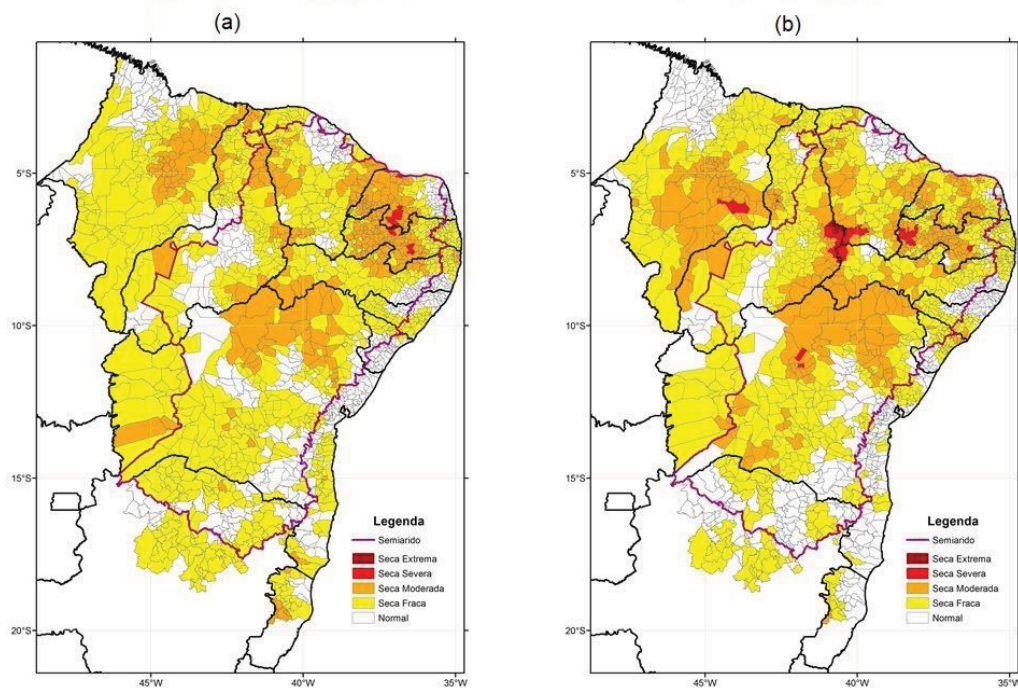
FONTE: Adaptada de Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais. (CEMADEN, 2018).

LEGENDA: ND- não determinado.

O calendário do plantio se inicia nos meses de outubro e novembro, e, portanto, o ciclo da cultura agrícola pode estar em curso.

Em janeiro de 2018, de acordo com o Índice Integrado de Seca (IIS), observa-se que a seca se mantém na Região Nordeste. Este índice avalia a condição de seca quando o valor do índice de vegetação é baixo e a temperatura da vegetação é alta (indicando estresse hídrico). A avaliação do IIS indica as condições de seca em termos de intensidade. Na FIGURA 3 pode-se observar que houve um aumento de municípios inseridos na seca moderada, severa e extrema quando comparados ao mês de dezembro de 2017, e somente para a seca fraca houve uma diminuição de 13 municípios. (CEMADEN, 2018).

FIGURA 3 – AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECA AGRÍCOLA DE ACORDO COM O ÍNDICE INTEGRADO DE SECA (IIS). (A) PERÍODO DE DEZEMBRO/2017; (B) PERÍODO DE JANEIRO/2018



FONTE: Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais. (CEMADEN, 2018).

As atividades agrícolas e agropecuárias sob essa condição são pouco intensas e não contínuas. Consequentemente, a baixa produtividade dos solos deve-se, em grande parte, à esta deficiência hídrica, ao manejo inadequado, particularmente em terrenos de topografia acidentada, e à falta de sistemas adequados de drenagem. (MATALLO JUNIOR, 2001; SOUTO et al., 2005).

A questão da seca não se resume à deficiência hídrica, pois não falta água no Nordeste. Faltam soluções para resolver a sua má distribuição e as dificuldades de seu aproveitamento, ou seja, a seca é um fenômeno de dimensões econômicas, sociais e políticas na vida da população do semiárido brasileiro.

## 2.2 RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO NORDESTE BRASILEIRO

Alguns programas e projetos de desenvolvimento para o Nordeste têm indicado uma preocupação com a sustentabilidade sob os pontos de vista social, econômico e ambiental. O desafio está na realização de um modelo de desenvolvimento rural aproveitando suas potencialidades, comprometendo o mínimo possível suas funções ambientais e fortalecendo a agricultura familiar. (BRASIL, 2008).

A história da nossa agricultura se traduz em benefícios ao país, como: geração de empregos, maior contribuição ao desenvolvimento e mais alimentos. Porém, um dos problemas atuais na agricultura e na agroindústria é a quantidade de resíduos gerados e seu posterior destino e/ou tratamento, que são potencialmente impactantes ao meio ambiente. Os impactos ambientais em relação a estes resíduos decorrem da alta carga orgânica, em muitas vezes, superior a capacidade de decomposição microbiana do ambiente, por oxidação a CO<sub>2</sub>, gerando subprodutos que podem ser tóxicos, cumulativos e de difícil degradação. (GLASER et al., 2002; KEITH et al., 2011).

Segundo o relatório de pesquisa do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012), as estimativas da geração de resíduos provenientes das agroindústrias associadas à agricultura realizadas com base na produção do ano de 2009 para as culturas temporárias, teve um total estimado de 291 milhões de toneladas de resíduos. Desta forma, o aproveitamento destes resíduos passou a ser uma preocupação mundial. (MEDEIROS et al., 1999).

O reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos empregados na agricultura e agroindústria possui algumas vantagens como: evitar a acumulação dos resíduos, contribuir para o controle da poluição, proporcionar melhores condições de saúde pública e viabilizar a sustentabilidade do crescimento da produção agrícola. (IPEA, 2012).



Os principais resíduos da agroindústria utilizados em nível mundial são: bagaço de cana-de-açúcar, arroz, milho, soja e cascas de frutas em geral. (CORTEZ et al., 2008). Estes resíduos apresentam baixo custo e boa disponibilidade, despertando assim, o interesse dos pesquisadores no emprego destes resíduos para adubação orgânica. (YADAV et al., 2016; LI et al., 2017; WANG et al., 2018). O aproveitamento destes resíduos para a adubação permite a recuperação dos elementos nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e elementos traços, além disso contribui para melhorar sua estrutura física, a capacidade de absorção de água e a disponibilidade de nutrientes para as plantas, a qualidade dos alimentos e o aumento da produção. (IPEA, 2012).

A FIGURA 4 mostra um mapa sobre a disponibilidade dos resíduos agroflorestais e agroindustriais em diferentes regiões do Brasil. Apesar de grande parte dos resíduos já apresente aplicação corrente, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é subutilizada no país. Na maioria das vezes é deixada para decomposição natural no solo, sem aproveitamento da energia nela contida e gerando passivos ambientais, não só pela produção de gás carbônico, mas também pela formação de metano. (ZIBETTI & BARROSO, 2009; DIAS et al., 2012; THAKKAR et al., 2016).

FIGURA 4 – MAPA DO BRASIL MOSTRANDO A VARIABILIDADE DE RESÍDUOS NAS DIFERENTES REGIÕES DO PAÍS



FONTE: Adaptada de (DIAS et al., 2013).

### 2.2.1 Biomassa

O termo biomassa é definido como toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal (como poda de árvores, resíduos agrícolas e esterco animais) que pode ser utilizada para produção de energia. (DEMIRBAŞ, 2001). Uma das características importantes destes materiais é ser fonte renovável de energia, e que pode ser empregada como combustível na produção de energia térmica ou energia elétrica. (KEMAUSUOR et al., 2014).

A biomassa pode ser classificada quanto a sua origem em biomassa de origem vegetal, de origem animal e urbana. A biomassa de origem vegetal é proveniente de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz. (CHANDRA et al., 2012). Já a biomassa de origem animal compreende os resíduos gerados pela criação de suínos, aves e bovinos. (QUADROS et al., 2010). E um exemplo de biomassa de origem urbana seria o lodo de esgoto. (GIL-LALAGUNA et al., 2014).

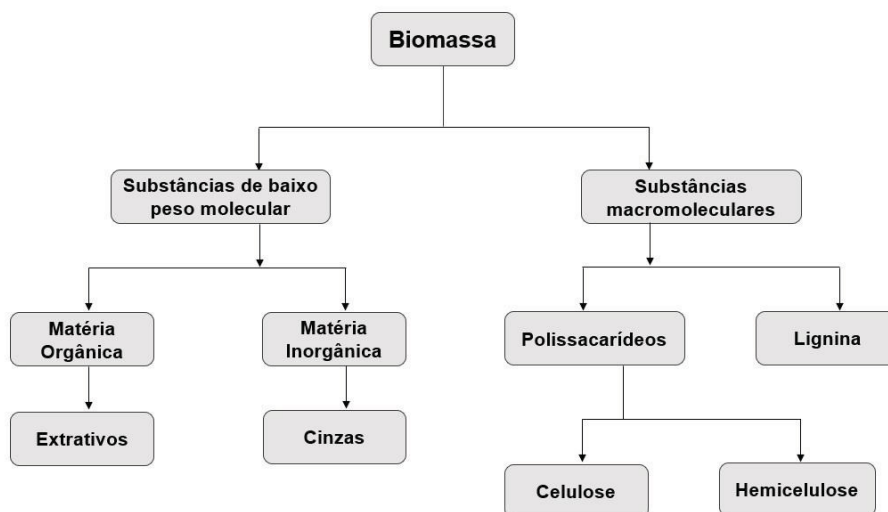
A forma mais utilizada da biomassa, é como combustível. E para minimizar os impactos ambientais, a forma mais utilizada é como *biochar*, pois, o *biochar* contém alto teor de carbono fixo, carbono considerado mais estável. (MANGRICH et al., 2015). Sendo assim, a biomassa quando transformada em *biochar*, e aplicada no solo, tem um tempo de degradação maior ao do material decomposto sem tratamento. (LEHMANN et al., 2006).

#### 2.2.1.1 Composição química da biomassa

A biomassa de origem vegetal é formada por: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos (substâncias químicas presentes como gorduras, ácidos resinosos, terpenos e fenóis (ROWELL et al., 2005) e materiais inorgânicos (FIGURA 5).



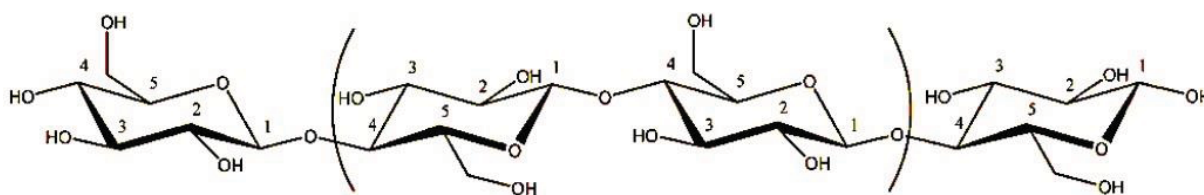
FIGURA 5 – PRINCIPAIS COMPONENTES PRESENTES NA BIOMASSA



FONTE: Adaptada de (DIAS et al., 2013).

A celulose é o principal componente da parede celular da fibra, consistindo aproximadamente em 40-60% de toda a biomassa. É um polissacarídeo de cadeia longa linear, elevada massa molecular, constituído de  $\beta$ - D- glucose conectada através de ligações 1,4-glicosídicas. (YANG et al., 2007). As cadeias de celulose são constituídas por camadas unidas por forças de Van de Waals. Observa-se também em sua estrutura a ocorrência de múltiplas ligações de hidrogênio devido à presença de vários grupos hidroxila das distintas cadeias justapostas da. Estas fortes ligações de hidrogênio conferem a celulose uma estrutura mais rígida, insolubilidade em água e em solventes orgânicos, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais (FIGURA 6). (MOHAN et al., 2006; JUNG et al., 2015; SHEN et al., 2015).

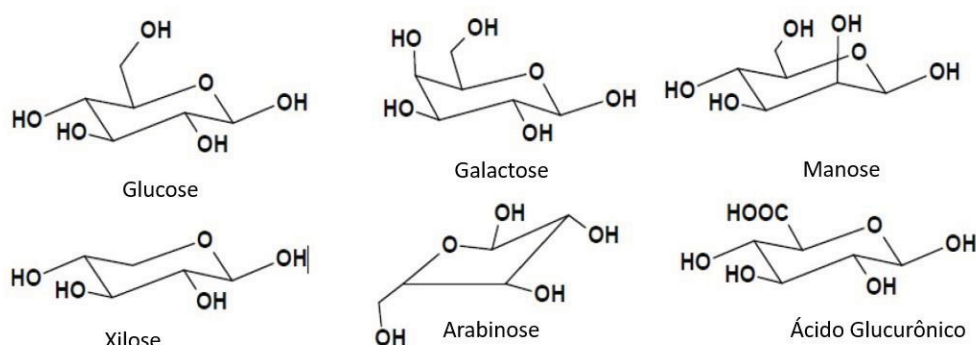
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CELULOSE



FONTE: Adaptada de (DIAS et al., 2013).

A hemicelulose, cujos principais componentes são apresentados na FIGURA 7, é um polissacarídeo amorfo, heterogêneo e ramificado, encontra-se intercalada às microfibrilas de celulose, promovendo a elasticidade, e é cercada pela lignina, que fornece uma capa protetora para as cadeias da hemicelulose e celulose.

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA HEMICELULOSE

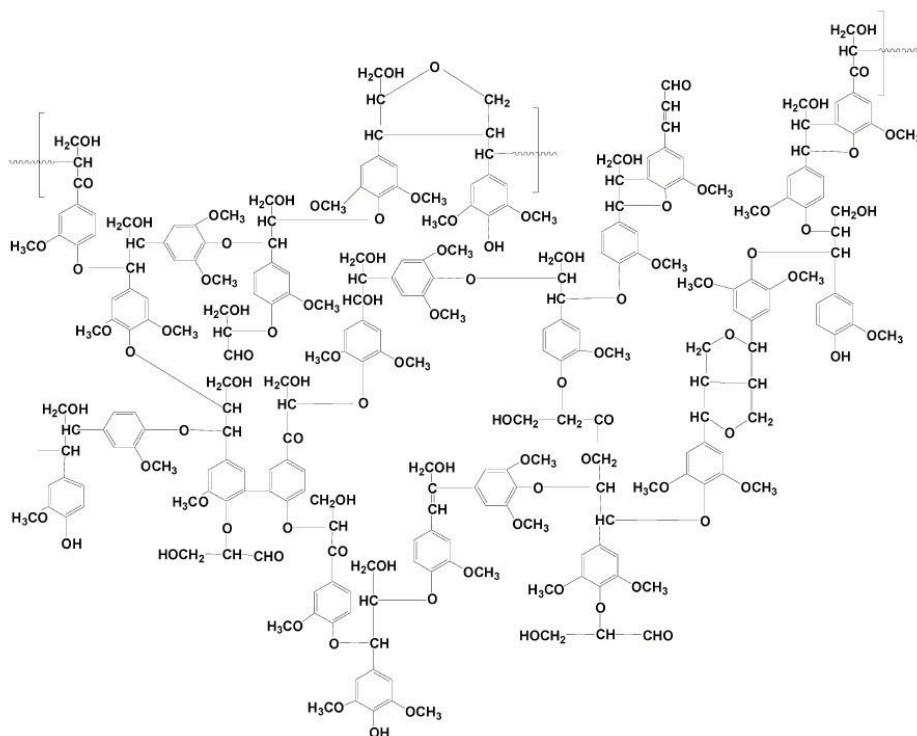


FONTE: Adaptada de (DIAS et al., 2013).

Em geral, as hemicelulose são compostas por vários tipos de açúcares, tais como pentose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-o-metil-glucurônico e de resíduos de ácido galacturônico. A hemicelulose é responsável por 25 a 35 % da composição da biomassa e as variações estruturais que ocorrem geralmente em sua cadeia lateral. (MOHAN et al., 2006; COLLARD & BLIN, 2014).

A lignina não apresenta uma estrutura exata. É uma macromolécula que tem sua origem na polimerização desidrogenativa de unidades aromáticas de fenilpropanóides (monolignóis). Estes se arranjam de forma desordenada, apresentando uma estrutura amorfa altamente complexa e um comportamento termofixo (componente mais resistente ao calor) (FIGURA 8).

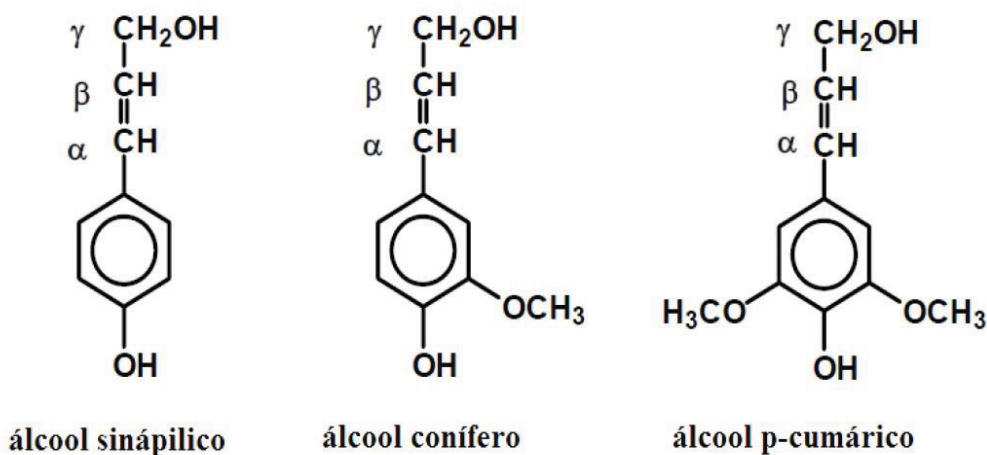
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA LIGNINA



FONTE: Adaptada de (MOHAN et al., 2006).

Os principais monolignóis são os álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, que após a polimerização são denominados resíduos guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H) (FIGURA 9). Na celulose e na hemicelulose são encontradas ligações do tipo acetal, já na lignina estes monolignóis estão ligados por ligações do tipo éter e carbono-carbono e ligações covalentes entre a lignina e polissacarídeos. Estas ligações aumentam fortemente a união adesiva entre fibras de celulose e hemicelulose com a lignina. A lignina pode atuar como ligante na aglomeração dos componentes celulósicos e fibrosos, como também serve como escudo contra a destruição das fibras celulósicas pela ação microbiana ou fúngica. (MOHAN et al., 2006; BU et al., 2012; PECHA & GARCIA-PEREZ, 2015).

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DOS PRECURSORES BÁSICOS NA FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DA LIGNINA



FONTE: Adaptada de (BUDZIAK et al., 2004).

Deste modo, as biomassas escolhidas para este estudo foram: bagaço de cana-de açúcar, bagaço de laranja, casca de coco, cachos de dendê, plantas de aguapé e finos de carvão. Estas foram escolhidas devido a quantidade de resíduos gerados nas regiões produtoras, a sua alta disponibilidade na região Nordeste e por já terem sido estudadas por nosso grupo de pesquisa, que acabam sendo prejudiciais ao meio ambiente e a saúde da população. (REZENDE, 2013; ANGELO, 2014; DOUMER et al., 2015; DE JESUS et al., 2017).

## 2.3 BIOMASSAS UTILIZADAS NESSE TRABALHO

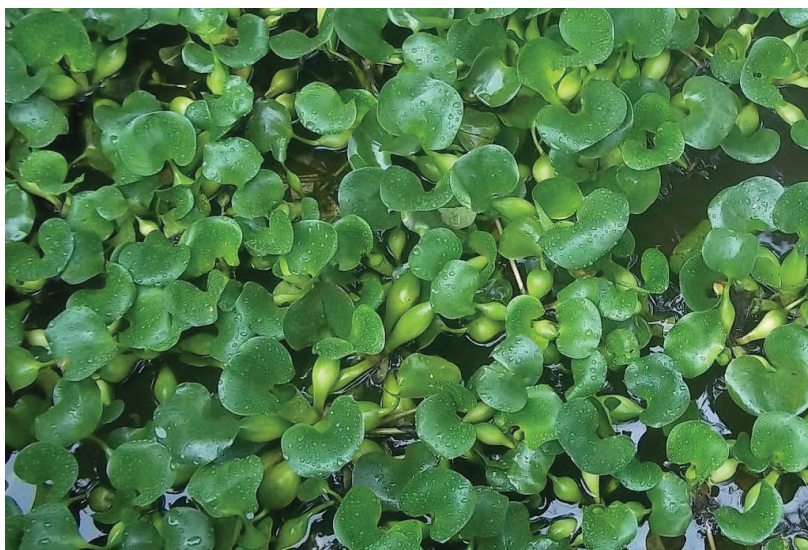
### 2.3.1 Plantas de aguapé (AG)

No Brasil, a *Eichhornia crassipes*, é conhecida popularmente como aguapé ou jacinto d'água (FIGURA 10). É uma planta aquática originária da Amazônia, na América do Sul. (BOLENZ et al., 1990). É classificada como monocotiledônea de água doce, flutuante e pertencente à família das *Pontederiaceae*. (GANGULY et al., 2012). Essa macrófita aquática tem uma altura de aproximadamente de 30 a 40 cm, apresentam folhas arredondadas e raízes longas e fibrosas, é classificada como flutuante (pois todas as suas partes componentes, com a exceção da semente, possuem densidade menor que 1) e possui alta capacidade de descontaminação de

águas poluídas. (PERAZZA et al., 1985; QAISAR et al., 2005; GONÇALVES JUNIOR et al., 2009).

A reprodução ocorre, geralmente, por dois métodos, assexuada (multiplicação vegetativa) e sexuada (por meio de sementes), o que dificulta o controle do crescimento deste vegetal. (ROMITELLI, 1983; GANGULY et al., 2012). Possui uma taxa de crescimento elevada, de 220 kg/ha/dia, o que torna uma das plantas mais invasivas. (BAYRAKCI & KOÇAR, 2014). Essas características proporcionam a esse vegetal dar origem a uma quantidade significativa de biomassa, causando muitos problemas ambientais e econômicos. (PATEL & PATEL, 2015).

FIGURA 10 – PLANTA AQUÁTICA DA ESPÉCIE *EICHHORNIA CRASSIPES*



FONTE: (BRAGA, 2018).

O aguapé, considerando sua biomassa seca, é composto por aproximadamente 20% de celulose, 35% de hemicelulose, 10% de lignina e 25% de cinzas. Esta alta porcentagem referente as cinzas são devido ao fato o aguapé retirar substâncias dos corpos hídricos como os metais pesados. (GANGULY et al., 2012; REZANIA et al., 2015; GAO et al., 2016;). Além disso, contém 75,8% de matéria orgânica, 1,5% de nitrogênio e 24,2% de cinzas. (REZANIA et al., 2015)

Essa espécie foi considerada, durante muito tempo, como uma planta daninha em lagoas e represas. A grande quantidade do aguapé consegue esgotar o teor de nutrientes e de oxigênio da água e acaba afetando a flora e a fauna. Além

disso, causa prejuízos para os setores da navegação, pesca e de energia. Devido a todos estes problemas ambientais é necessário a retirada, em uma quantidade eficiente, do aguapé dos corpos hídricos.

Contudo, percebe-se o grande potencial dessa espécie em remover poluentes e melhorar a qualidade da água. (GONÇALVES JUNIOR et al., 2009). A biomassa pode ser utilizada na compostagem e fertilização de solos, ração animal, geração de energia (biogás ou queima direta), fabricação de papel, extração de proteínas para uso em rações, extração de substâncias quimicamente ativas de suas raízes para uso como estimulante de crescimento de plantas. No setor de biocombustível, essa biomassa pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de etanol de segunda geração. (BAYRAKCI & KOÇAR, 2014; PATEL & PATEL, 2015; REZANIA et al., 2015; DAS et al., 2016).

### 2.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar (BC)

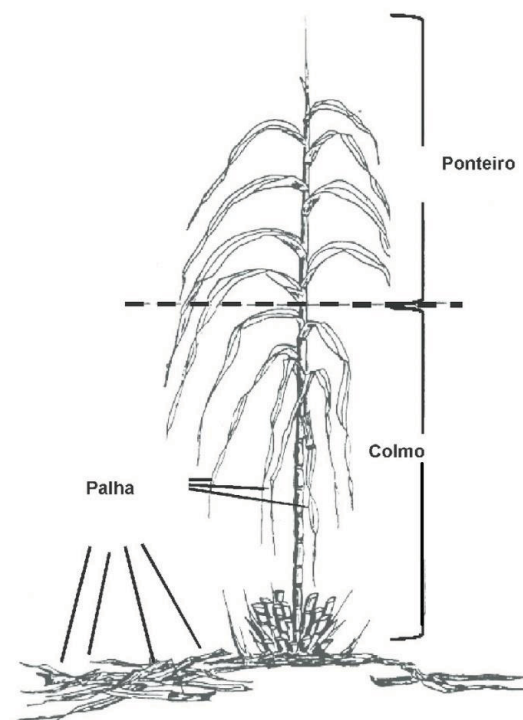
No Brasil a cana-de-açúcar foi introduzida no período colonial e tornou-se uma das principais culturas da economia nacional. O país é considerado como um grande produtor de cana-de-açúcar e de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), os dados apontam que a produção na safra 2017/2018 foi de aproximadamente 648 milhões de toneladas desta cultura, sendo a região nordeste responsável por 46 milhões de toneladas. (CONAB, 2017).

A cana-de-açúcar é uma planta que pertence a um grupo de espécies de gramíneas perenes, do gênero *Saccharum* (*Saccharum* spp.), pertencente à família Poaceae. Estas plantas são nativas das regiões tropicais do sul da Ásia e da Melanésia. (CHEAVEGATTI-GIANOTTO et al., 2011; BENJAMIN et al., 2014).

A planta é constituída por duas partes: pelos rizomas e pelas raízes no subsolo, e pelos colmos, folhas e pontas (FIGURA 11). Parte das folhas e ponteiros são queimados quando a cana é colhida com queima prévia. O colmo é o componente mais importante, constituído de nós e entrenós, e possui a função de armazenar o suco açucarado da planta. Sua estrutura fibrosa é rica em açúcares principalmente sacarose e água. (OLIVEIRA, 2006). Na indústria, após a extração do caldo, resta o bagaço, que à época dos engenhos era um resíduo indesejável.



FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA TÍPICA DA CANA-DE-AÇÚCAR ILUSTRANDO AS PARTES DA PLANTA



FONTE: Adaptada de (MATSUOKA et al., 2010).

O bagaço de cana (FIGURA 12) é constituído fisicamente de quatro frações, sendo eles: 45% de material fibroso, 49-51% de água, 2-3% de sólidos não solúveis e 2-3% de sólidos solúveis e extrativos. (TRIANA et al., 1990).

FIGURA 12 – FOTO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: (COAGRO, 2018).

A composição química do bagaço depende da interação de vários fatores: variedade, clima, solo e da localização geográfica dos locais de cultivo. É composto

de 41-44% de celulose (sendo o principal componente da parede celular), 20-22% de lignina, 25-27% de hemicelulose e 10% de componentes de baixo peso molecular. (ICIDCA, 2000).

O bagaço da cana-de-açúcar pode ser utilizado como: fonte de energia térmica; como incremento para produção do etanol, utilizando as fibras como matéria-prima; e para melhorar a qualidade do solo (aplicando *biochar* proveniente do bagaço). (JEONG et al., 2016; ALVAREZ-CAMPOS et al., 2018).

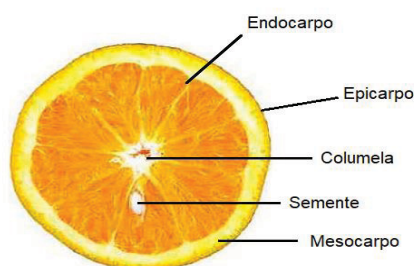
### 2.3.3 Bagaço de laranja (BL)

A laranja é uma fruta cítrica muito comum e mais abundante no mundo. Segundo os dados da United States Department of Agriculture (USDA), e na safra 2017/2018 a produção mundial de laranja foi de 49,3 milhões de toneladas sendo que apenas o Brasil produziu 17,3 milhões de toneladas, o que o torna o maior produtor dessa fruta. O segundo maior produtor é a China com uma produção aproximada de 7,3 milhões de toneladas. (USDA, 2018).

A laranja é um fruto híbrido, criado na antiguidade a partir do cruzamento do pomelo com a tangerina. É uma fruta do gênero *Citrus aurantium* e pertence a família *Rutaceae*. São produzidas em países que apresentam climas tropicais e subtropicais (China, Brasil e Estados Unidos). (AWAN, 2013).

Morfologicamente a laranja é composta por pedúnculo, epicarpo, mesocarpo, endocarpo e columela, como mostra a FIGURA 13.

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DA LARANJA

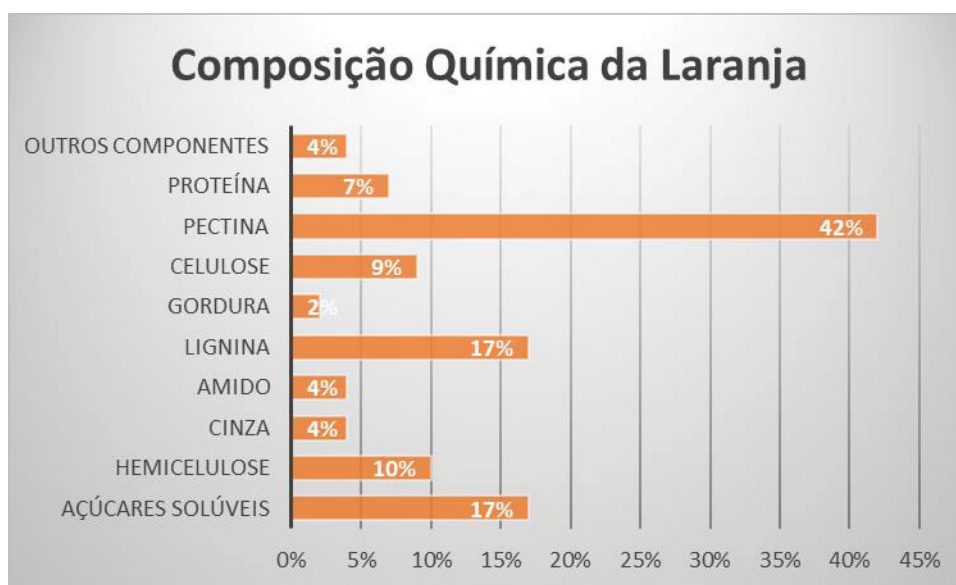


FONTE: Adaptada de GLOBAL (2017).



A laranja é uma das frutas mais consumidas pelos brasileiros, e pode ser utilizada integralmente, pois após a extração do suco, geram-se cerca de 50% de um resíduo chamado bagaço. A laranja possui cerca de 72-86% de água, polissacarídeos (como a celulose, hemicelulose e pectina) e açúcares solúveis (como hexoses e arabinoses), como mostra a FIGURA 14.

FIGURA 14 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LARANJA EM PORCENTAGEM DE MATÉRIA SECA



FONTE: Adaptada de (CYPRIANO et al., 2017).

O bagaço é composto de casca, sementes e resíduos da membrana. (WIDMER et al., 2010). Durante todo o ano observa-se um acúmulo destes materiais no meio ambiente, o que dificulta a sua decomposição, causando danos ambientais. (HERRERA-RUALES & ARIAS-ZABALA, 2014).

Para o reaproveitamento deste resíduo, Cypriano et al., (2017) utilizaram o bagaço da laranja para a produção de etanol segunda geração (2G). Já Mangrich et al. (2015) produziram *biochar* deste material para avaliar a capacidade de retenção de água dos solos do Nordeste Brasileiro.

#### 2.3.4 Finos de carvão vegetal (CV)

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, seguido de países como Etiópia, Nigéria e Índia (BAILIS et al., 2013). Ele é um resíduo produzido através do processo de pirólise da madeira, onde a madeira é queimada ou

aquecida sob uma atmosfera deficiente de oxigênio. (SAMI et al., 2001). Segundo Kishimoto & Sugiura, (1985) possui algumas características como: elevada área superficial ( $200-400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) comparado à matéria-prima antes do processo, são pouco reativos, hidrófobos e contém cerca de 85 - 95% de carbono.

Um problema associado ao carvão vegetal é a sua alta friabilidade, ou seja, sua capacidade de se fragmentar em pequenos pedaços (finos de carvão), que é agravada pelas numerosas operações de manuseio e transporte. Por não estarem em granulometria adequada, não podem ser utilizados no processo siderúrgico. (ROUSSET et al., 2011). A falta de gerenciamento de resíduos sólidos, também constitui um dos problemas ambientais mais graves, pois grande parte das indústrias dispõem os seus resíduos sólidos a céu aberto (exemplo: indústria de ferro gusa), o que possibilita a contaminação de solos e de corpos d'água locais. (BELLONI et al., 2002). Nesse contexto fica claro a necessidade de reaproveitamento destes resíduos e trabalhos recentes têm avaliado o potencial destes materiais.

Martins et al. (2016) testaram a produção de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduo celulósico gerado na decantação dos efluentes de papel e celulose e observaram que este material se mostrou uma fonte viável para geração de energia. Já Angelo (2014) utilizou finos de carvão vegetal para reproduzir o modelo de *biochar* estudando diferentes métodos de oxidação/funcionalização. Os resultados das análises espectroscópicas mostraram que os tratamentos oxidantes utilizados foram relativamente eficientes quanto à funcionalização dos finos de carvão vegetal, podendo complementar os processos de aproveitamento destes resíduos para o possível uso do material como condicionador de solo.

#### 2.3.5 Casca de coco verde (CC)

O coqueiro é uma cultura tropical e tem origem no sudeste da Ásia. No Brasil a planta foi introduzida pelos portugueses, começando pelo estado da Bahia e disseminando pelo litoral nordestino. (SIQUEIRA et al., 2002).

O gênero *Cocos* é constituído apenas pela espécie *Cocos nucifera* L. e pertence à família *Aracaceae*. Conhecido vulgarmente por coqueiro ou coco-da-bahia. Possui algumas variedades, sendo as mais importantes as espécies: *Typicar* (variedade gigante) e *Nana* (variedade anã). (WADT, 1997).

A FIGURA 15 apresenta as partes principais do coco, sendo eles: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e albúmen. O epicarpo é a parte externa do fruto (casca). O mesocarpo é a parte mais desenvolvida do fruto, é a camada entre o epicarpo e o endocarpo. O endocarpo é a camada que envolve a parte comestível e o albúmen é a polpa, um tecido contendo substâncias nutritivas na semente. (FERREIRA et al., 1994).

FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO COCO VERDE



FONTE: Adaptada de (CORTEZ et al., 2008).

A fibra do coco é uma fibra dura constituída principalmente de celulose e lignina (TABELA 2). Como já foi falado, a celulose é o principal constituinte estruturante, responsável pela estabilidade e resistência das fibras. A hemicelulose atua como ligante entre a celulose e a lignina. A lignina é concentrada nas fibras e influencia na estrutura, morfologia, flexibilidade e taxa de hidrólise. A pectina é um dos constituintes da parede celular. Já o resíduo mineral é responsável pela formação das cinzas após a incineração das fibras. (PASSOS, 2005).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA DO COCO VERDE

Componentes	Percentual
Lignina	35 a 45 %
Celulose	23 a 43 %
Hemicelulose	3 a 12 %
Solúveis em água	5,25 %
Pectina	3 %
Resíduo Mineral	2,22 %

FONTE: Adaptada de ARAGÃO et al., 2001 e PASSOS, 2005.

No Brasil, são produzidos aproximadamente 2,8 milhões de toneladas ao ano, gerando cerca de 1,6 milhões de toneladas de resíduo. (MARTINS & DE JESUS JÚNIOR, 2013). Com o crescente consumo de coco, cerca de 100 a 350 milhões de litros/ano, trouxe problemas quanto ao destino do seu resíduo, a casca, que constitui 80 a 85 % do peso bruto. É um material de difícil decomposição e acaba provocando um aumento nos depósitos de resíduos sólidos. (CARRIJO et al., 2002). Normalmente é depositada de forma inadequada, degradando a paisagem, produzindo mau cheiro, contribuindo para a proliferação de mosquitos da dengue e transformando em um sério problema ambiental ao encontrar condições anaeróbias para produção de gás metano. (BRITO et al., 2004; SILVEIRA, 2008; CABRAL et al., 2017).

Diante do aumento na geração desses resíduos, vários trabalhos na literatura relatam diferentes maneiras de reutilizar os resíduos do coco. Este material vem sendo utilizado para a produção de briquetes, contribuindo para a preservação da vegetação nativa, pela substituição da lenha (PIMENTA et al., 2015), para adsorção de metais pesados (SILVA et al., 2013), para produção de etanol 2G (CABRAL et al., 2017), como substrato agrícola (CARRIJO et al., 2002), material de pirólise para produção de carvão vegetal (ANDRADE et al., 2004), dentre outros.

#### 2.3.6 Cachos de dendê (DD)

O dendê é uma planta de origem africana e no Brasil, o plantio teve início no século XVIII na Bahia. Como não encontrou resistência para seu desenvolvimento, pois a região se assemelhava ao seu lugar de origem, este foi levado para o estado do Pará. (BASTOS et al., 2001).

De acordo com a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2014), os maiores produtores de dendê são Indonésia, Malásia e Tailândia. O Brasil ocupa a 10ª posição no ranking de produtores. No Brasil, o estado do Pará é o principal produtor, com 70 % da produção nacional, seguido dos estados da Bahia e Amapá. (CONAB, 2006).

O dendê é uma planta do gênero *Elaeis* e pertence a espécie *Elaeis guineenses*. O fruto do dendê produz dois tipos de óleo: o óleo de dendê ou de palma (*palm oil*), e o óleo de palmiste (*palm kernel oil*) (FIGURA 16). O primeiro é

extraído da parte externa do fruto (mesocarpo), já o segundo, é extraído da semente (CONAB, 2006).

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO FRUTO E SEMENTE DO DENDÊ



FONTE: Adaptada de (AKIRA, 2012).

O óleo de palma é utilizado como matéria-prima para diferentes segmentos nas indústrias alimentícias, de sabões e cosméticos, oleoquímicas e farmacêuticas. Já o óleo de palmiste (dendê), devido sua composição, baixo custo, produção distribuída ao longo do ano, está entre os mais qualificados para o biodiesel. (CARVALHO, 2009; YASIN et al., 2017).

A excelente produtividade do dendê não se limita somente a produção de óleo, o dendezeiro produz uma quantidade expressiva de biomassa anualmente (folhas, cachos de frutos vazios). Estes resíduos sólidos produzidos contêm aproximadamente 16% de celulose, 12% de hemicelulose e 7% de lignina.

Os cachos de dendê (engaços) (FIGURA 17) possuem um teor médio de matéria seca de 350 g/kg.

FIGURA 17 – CACHOS DE DENDÊ APÓS COLHEITA DOS FRUTOS (ENGAÇO)



FONTE: A autora.

Eles podem ser utilizados como fonte de matéria orgânica, fornecendo ao solo quantidades consideráveis de fertilizantes orgânicos, e podem ser usados como fonte de energia em processos termoelétricos. (FURLAN JÚNIOR et al., 2000; FURLAN JÚNIOR, 2006).

Lee et al. (2017) e Liew et al. (2017) avaliaram o potencial dos resíduos agrícolas (casca, cachos e o lodo) provenientes do dendê, como matéria-prima para produção de *biochar*. Eles observaram que os resíduos podem se transformar em *biochar* de alta qualidade em vez de ser simplesmente descartados, e mostraram excelentes características para aplicação como biocombustíveis e como adsorvente de poluentes no tratamento de águas residuárias.

## 2.4 BIOCHAR

### 2.4.1 História

O uso de resíduos de biomassa carbonizada nos solos surgiu do interesse da pesquisa e estudo da "Terra Preta de Índios" da Amazônia (TPI).

Os primeiros relatos sobre a ocorrência de "Terra Preta de Índio" na Amazônia ocorreram a partir da década de 70, onde observaram manchas profundas de solo escuro, muito fértil, diferentemente dos solos encontrados na região. O solo amazônico pode ser arenoso ou argiloso, apresenta poucos nutrientes, baixa capacidade de troca de cátions (CTC), baixa fertilidade e elevada acidez. Já os solos com manchas escuras foram usados por algumas tribos, devido sua alta fertilidade, sendo caracterizados por grandes marcos enriquecidos com biomassa carbonizada pelos indígenas agricultores (FIGURA 18).

Admite-se que algumas destas manchas pretas e férteis têm 7000 anos de idade e que a atividade humana no passado pré-colombiano resultou no acúmulo de resíduos vegetais e animais, assim como grandes quantidades de nitrogênio (N) e fósforo (P), magnésio (Mg), cálcio (Ca), zinco (Zn), cobre, (Cu), estrôncio (Sr) e bário (Ba). (GLASER et al., 2000; LAL, 2009).

A elevada fertilidade das TPI é atribuída ao elevado nível de matéria orgânica (até três vezes mais que os solos adjacentes) e a elevada reatividade das frações húmicas. Cerca de 35 – 45% de carbono orgânico nas TPI está na forma de carbono pirogênico e 48 a 59% encontra-se na fração leve da matéria orgânica do



solo (MOS). A natureza do carbono pirogênico mostra sua importância na estruturação, na retenção de água e na fertilidade destes solos. (GLASER et al., 2000).

FIGURA 18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA E AS TERRAS PRETAS DE ÍNDIO



FONTE: Adaptada de (NOVOTNY et al., 2009).

Novotny et al. (2009) mostraram como as lições das TPI da Amazônia poderiam ajudar a incrementar a agricultura tropical no Brasil. A partir da investigação e estudo da TPI, as pesquisas foram direcionadas para a produção de um material que imita a TPI, o citado *biochar*. (REZENDE et al., 2011).

#### 2.4.2 A produção do *biochar*

O *Biochar* é produzido por decomposição térmica da biomassa em uma atmosfera deficiente em oxigênio em uma ampla gama de temperatura, de 300 a 900 °C, em um processo conhecido como pirólise. (LEHMANN et al., 2006; ZHANG et al., 2015). É um material carbonáceo de grão fino com elevado teor de carbono orgânico (encontrado na biomassa dos microrganismos, nos húmus estabilizado, nos resíduos animais e vegetais em diferentes estágios de decomposição e em materiais inertes como carvão vegetal ou mineral) e é amplamente resistente à decomposição química e biológica (difícil degradação). (LEHMANN & JOSEPH,

2009). A produção do *biochar* é uma oportunidade para gerenciar resíduos de animais e culturas, reduzindo o volume, além de diminuir o potencial desses resíduos para poluir os recursos hídricos. (SOUSA & FIGUEIREDO, 2016).

A natureza e qualidade deste material dependerá da biomassa utilizada, da temperatura e taxa do processo de aquecimento. Por exemplo, o *biochar* produzido a partir de resíduo animal terá um conteúdo de nutrientes diferente provenientes de resíduos de culturas. Outro exemplo, é a diferença de um *biochar* produzido a 700 °C e outro a 400 °C, ambos apresentarão características de adsorção diferentes. (QUAYLE, 2010). Portanto, a matéria-prima juntamente com as condições de pirólise são os fatores mais importantes que controlam as propriedades do *biochar* resultante. Primeiramente, deve-se levar em consideração se a composição estrutural da biomassa se relaciona com a do *biochar* produzido, pois isto acaba afetando seu comportamento, função e destino nos solos. E em um segundo momento, deve-se avaliar a extensão das alterações físicas e químicas (rachaduras, microestruturas, rearranjos moleculares) sofridas pela biomassa durante a pirólise, que é dependente das condições de processamento (velocidade de aquecimento, temperatura final de pirólise e tempo de residência). (VERHEIJEN et al., 2010).

Diversas matérias-primas (materiais de origem orgânica e biomassa lignocelulósica) e processos termoquímicos podem ser utilizados para a produção de *biochar*. Na produção de *biochar* são utilizados resíduos orgânicos urbanos sólidos (restos de podas de árvores, lodo de esgoto), resíduos agrícolas (restos de culturas, bagaço e palha de cana-de-açúcar), resíduos industriais (da indústria de papel e celulose, por exemplo), ou materiais de origem animal (ossos, esterco).

Diversos são os processos para obtenção de *biochar*, como: o processo de degradação termal engloba a conversão hidrotermal (matéria-prima (imersa em água) é aquecida entre 180 e 250 °C em um recipiente selado, pressão entre 0,5 a 1 MPa por um período de várias horas até 24 horas) (TITIRICI et al., 2007); torrefação (aquecimento da matéria-prima entre 200 e 300 °C em baixa velocidade de aquecimento (< 50 °C/min) sob uma atmosfera sem oxigênio (anóxica) em pressão próxima a ambiente) (BERGMAN & KIEL, 2005); e a pirólise (degradação térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio, e pode ocorrer a diferentes temperaturas) (ZHANG et al., 2015).

A pirólise é o processo de degradação térmica mais comumente utilizado para produção de *biochar*. A palavra pirólise vem do grego (pyr, pyrós = fogo + lysis



= quebra, dissolução) e significa a quebra da estrutura da matéria na presença de calor. (LEHMANN & JOSEPH, 2009; BRIDGWATER, 2011; GÜEREÑA et al., 2015).

Durante o processo de pirólise, a biomassa é convertida em três produtos (VERHEIJEN et al., 2010; AHMAD et al., 2012; SULIMAN et al., 2016), sendo eles:

Fase sólida: é o carvão. Seu rendimento depende do processo de pirólise e do tipo de biomassa.

Fase líquida: chamado de bio-óleo, diesel verde ou óleo de pirólise.

Fase gasosa: conhecido como biogás ou gás de síntese. É constituído principalmente por hidrogênio (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e o metano (CH<sub>4</sub>).

Dependendo das condições do processo de pirólise, esta pode ser classificada em pirólise rápida, pirólise lenta ou carbonização e gaseificação, conforme TABELA 3.

A TABELA 3 mostra que diferentes condições de pirólise levam a diferentes proporções de cada produto (líquido, carvão ou gás), o que significa que condições específicas de pirólise podem ser adaptadas a cada resultado desejado. Por exemplo, pirólise lenta proporciona rendimentos maiores de *biochar* (35%) quando comparada a pirólise rápida (15%). A pirólise rápida favorece a perda de massa e maior liberação de gases e vapores condensáveis, por isso é utilizada para obtenção de gás e óleo. Devido as altas temperaturas durante o processo, a gaseificação proporciona maior rendimento de combustíveis gasosos. (LEHMANN & JOSEPH, 2009; VERHEIJEN et al., 2010). Portanto, no que se diz respeito ao uso de *biochar* como condicionador de solo, a pirólise lenta (carbonização) é a melhor opção.

TABELA 3 – RENDIMENTOS DE PRODUTOS OBTIDOS DE DIFERENTES TIPOS DE PROCESSOS DE PIRÓLISE

Processo	Características	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperatura de processo moderada (450-550 °C), curto tempo de residência (< 2s) dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Carbonização ou pirólise lenta	Baixas temperaturas (~400 °C), tempos de residência curtos (de horas ou dias), partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900 °C), longos tempo de residência.	5%	10%	85%

FONTE: Adaptada de VERHEIJEN et al. (2010).

Durante o processo de carbonização (pirólise lenta), a transformação térmica do material orgânico ocorre através de reações químicas complexas e processos de transferência de calor e massa. Estas reações podem ser divididas em cinco etapas (CORTEZ et al., 2008; REZENDE, 2013; SCHULTZ, 2016):

Etapa 1: Esta etapa ocorre numa temperatura entre 180–200 °C, que consiste na secagem da biomassa. Nesta fase inicial, a biomassa absorve calor, liberando a umidade na forma de vapor de água. As reações de desidratação, que ocorrem entre 110 e 180 °C, envolve os grupos -OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos.

Etapa 2: Inicia-se as reações de pirólise. Neste momento, entre as temperaturas de 180 e 300 °C ocorre a degradação da hemicelulose e degradação parcial da celulose e da lignina, sendo que a lignina se mantém degradando nas próximas etapas. Ocorre também a formação inicial do carvão e a liberação de pequenas quantidades de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>COOH (ácido acético).

Etapa 3: Nesta etapa, entre as temperaturas de 300 – 370 °C, ocorre a degradação da celulose, gerando-se uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e elevadas quantidades de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, além da formação de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), metanol (CH<sub>3</sub>OH) e acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O).

Etapa 4: Nesta etapa, em temperaturas acima de 370 °C, há a completa degradação da lignina, além da formação de alcatrões (líquido e gasoso) e alguns hidrocarbonetos. A lignina é responsável pela formação de ≈ 50% do carbono fixo no material sólido.

Etapa 5: Nesta última etapa (temperaturas acima de 500 °C), produtos gasosos já formados, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, podem reagir com o carvão sólido produzindo produtos altamente combustíveis e CO e H<sub>2</sub>, respectivamente.

Yang et al. (2007) investigaram as características de pirólise da celulose, hemicelulose e lignina individualmente. Eles observaram que a decomposição de hemicelulose ocorreu numa faixa de temperatura de 220-315 °C, para a celulose entre 314-400 °C e a lignina foi o material mais difícil de se decompor, ocorrendo na faixa de temperatura de 160 a 900 °C, gerando o maior resíduo sólido (40%).

Weber & Quicker, (2018) em sua revisão verificaram que a degradação da hemicelulose e parte da celulose ocorre durante o processo de torrefação, até aproximadamente 300 °C. As mudanças mais significativas na composição destes

materiais ocorrem na faixa de 200-400 °C, mostrando que a torrefação é um processo altamente sensível.

Bensidhom et al. (2018) caracterizaram diversos resíduos de palmeiras por análise termogravimétrica e observaram que as faixas de degradação da hemicelulose, celulose e lignina foram as mesmas obtidas por Yang et al. (2007) e Biswas et al. (2017).

Para se obter uma maior quantidade de um dos seus produtos (*biochar*, bio-óleo e biogás), alguns parâmetros podem ser otimizados dentro da pirólise, como a temperatura final de pirólise, tempo de residência e taxa de aquecimento.

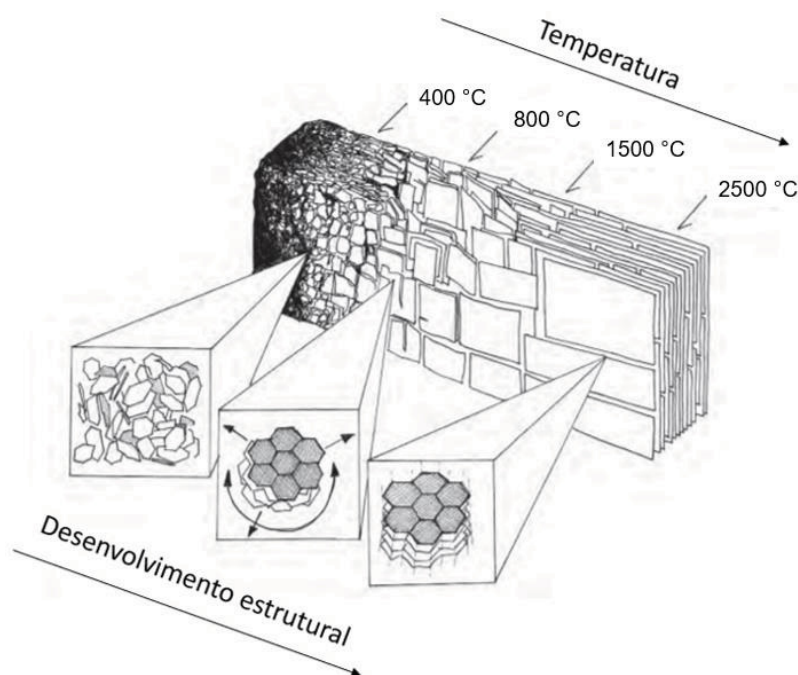
O rendimento do *biochar* diminui com o aumento da temperatura e a relação rendimento/temperatura é diferente com diferentes biomassas. Quanto maior a temperatura utilizada na pirólise, maior a quantidade de produto gasoso formado. Além disso, ocorre uma mudança estrutural de carbono alifático para carbono aromático em temperaturas entre 150 a 550 °C (diminuição nas quantidades de grupos OH e CH<sub>3</sub> e aumenta a quantidade de C=C). Portanto, para se ter um bom rendimento de produto sólido deve-se escolher temperaturas mais baixas (300 °C a 450 °C), pois nessa faixa de temperatura os *biochars* possuem grandes quantidades de grupos funcionais ácido-base que podem atuar como trocadores de cátions e ânions no ambiente, e também podem promover um maior acúmulo de carbono e nutrientes (nitrogênio, enxofre e potássio), que são perdidos a altas temperaturas. (LEHMANN & JOSEPH, 2009; KEILUWEIT et al., 2010).

A FIGURA 19 apresenta as mudanças estruturais do *biochar* com o aumento da temperatura. Em temperaturas baixas ( $\approx$  400 °C) observa-se um aumento de carbono aromático associado a estrutura amorfa e começam a crescer as folhas de grafeno poliaromático. Conforme a temperatura aumenta, aumenta a proporção de carbonos aromáticos, devido ao aumento relativo da perda de matéria volátil (primeiramente a água, seguido de hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>) e da conversão de alquilo a arilo (anel aromático). E em 2500 °C a estrutura do carvão vai se aproximando àquela do grafite (com estrutura ordenada e condutora elétrica) e passa a apresentar características hidrofóbicas. O aumento da temperatura provoca a criação de microporos (devido à perda de água na desidratação), o que resulta em um aumento da área superficial. Mas esta característica depende da biomassa usada no processo de pirólise, pois cada biomassa possui características diferentes. (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

Observou-se que tempos de residência altos e temperaturas não tão altas, como é o caso da gaseificação, diminui a relação H/C (hidrogênio/carbono) e a estrutura do carvão tende a se aproximar ao grafite. Pequenos tempos de residência, como os empregados na pirólise rápida, geram principalmente gases. Quando se quer obter altos rendimentos de carvão, deve-se aumentar os tempos de residência em baixas temperaturas. (GÓMEZ et al., 2003).

Outro parâmetro que influencia o processo de pirólise é a taxa de aquecimento. Quando se usa taxas de aquecimento menores que  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , ocorre a quebra de ligações químicas mais fracas, favorecendo as reações de rearranjo inibindo a formação de compostos voláteis. Já taxas de aquecimento superiores a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocorre a liberação de muitos compostos voláteis. (STALS et al., 2010; SIEBENEICHLER et al., 2017).

FIGURA 19 – DESENVOLVIMENTO ESTRUTURAL DO *BIOCHAR* COM AUMENTO DA TEMPERATURA



FONTE: Adaptada de (DOWNIE et al., 2012).

#### 2.4.3 Propriedades do *biochar*

A composição química do *biochar* é composta de componentes estáveis e lábeis, sendo que seus principais constituintes são: carbono, matéria volátil, cinzas e

umidade (TABELA 4). Estas propriedades determinam o comportamento físico e químico do *biochar*.

TABELA 4 – PROPORÇÃO RELATIVA DOS CONSTITUINTES ENCONTRADOS NOS *BIOCHARS*

Constituintes	Proporção (peso/peso)
Carbono fixo	50 – 90
Matéria Volátil	0 – 40
Umidade	1 – 15
Cinzas	0,5 - 5

FONTE: Adaptado de LEHMANN & JOSEPH, 2009.

O teor de cinzas no *biochar* depende de diversos fatores como: matéria-prima (biomassa florestal, agrícola animal e resíduos industriais), espécies de plantas (lenhosa, gramínea, herbácea) e das condições de pirólise. O teor de cinzas para todas as matérias-primas utilizadas, aumenta com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque elementos como N, C, H, O e S são volatilizados durante o aquecimento, enquanto os sais inorgânicos não são volatilizados facilmente. Com relação a umidade, segundo (DIAS et al., 2012) o teor desejável é de até 10% (em massa).

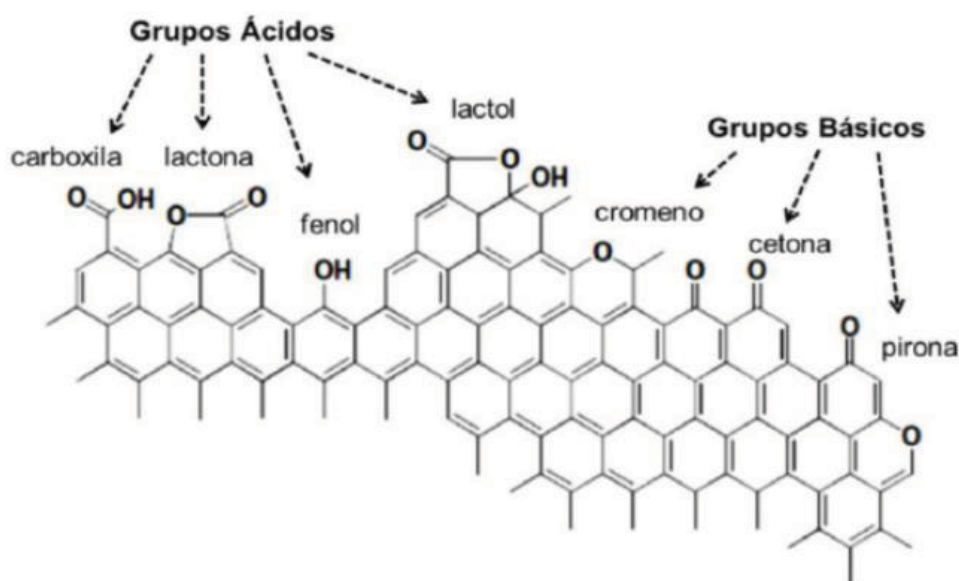
Além destes constituintes o *biochar* contém nutrientes necessários para o crescimento vegetal, que podem ser encontrados nas cinzas. Os principais nutrientes constituintes das cinzas são Ca, K e Mg (maior quantidade) e P (menor quantidade). Porém, estes nutrientes e suas quantidades dependem da matéria-prima utilizada e das condições de pirólise, pois altas temperaturas podem ocasionar perdas desses elementos. (ZHANG et al., 2001).

A complexa e heterogênea composição química do *biochar* explica a forma como ele interage com ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente. A superfície do *biochar* pode apresentar propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas e/ou básicas, contribuindo para a reatividade do mesmo. A quebra e o rearranjo das ligações químicas na biomassa durante o processo de pirólise resultam na formação de vários grupos funcionais, hidroxila, amina, cetona, éster, nitro, aldeído, carboxila, ocorrendo predominantemente na superfície externa do material e superfície dos poros. (BOURKE et al., 2007). Alguns destes grupos atuam como doadores de elétrons, enquanto outros como aceitadores de elétrons, resultando na coexistência de áreas em que as propriedades podem variar de ácida

para básica e de hidrofílica para hidrofóbica. Os grupos ácidos são mais suscetíveis à degradação termal e são degradados com aumento da temperatura de pirólise.

A FIGURA 20 apresenta os possíveis grupos funcionais (ácidos e básicos) que podem estar presentes na estrutura do *biochar*. Os grupamentos ácidos (carbonila, lactona, hidroxila e fenol) e básicos (cromeno, cetona e pirona) podem atuar como doadores de elétrons (devido à presença de elétrons  $\alpha$  e  $\pi$ ) e como receptores de elétrons (devido a presença de orbitais vazios). Alguns grupos podem também conter outros elementos, como o N e S, principalmente em *biochar* obtido de estrumes, lamas e resíduos de processamento. Regiões do material com elevado teor de N serão centros de alta basicidade. (MONTES-MORÁN et al., 2004; BOURKE et al., 2007; LEHMANN & JOSEPH, 2009).

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA ESTRUTURA DO BIOCHAR



FONTE: Adaptada de (MONTES-MORÁN et al., 2004).

A capacidade de troca catiônica (CTC) também depende da natureza da matéria-prima e da temperatura de pirólise. A CTC aumenta à medida que o *biochar* envelhece, aumentando a oxigenação dos seus grupos funcionais, ou seja, *biochars* com maiores concentrações de sítios quimicamente reativos (carregados negativamente) irão apresentar maiores valores de CTC. Contudo, a CTC diminui com o aumento da temperatura de pirólise, pois o aumento da temperatura causa a

remoção do material volátil constituído de grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do material carbonizado. (MITCHELL et al., 2013).

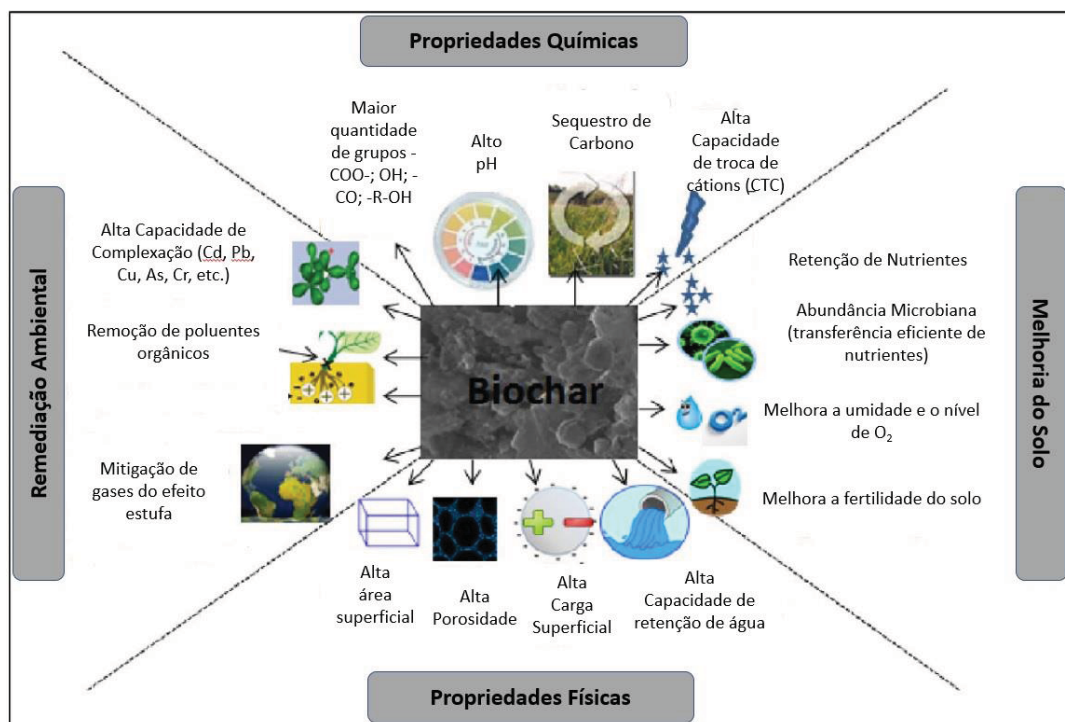
O pH também pode ser relacionado com o teor de oxigênio presente no material. Segundo Lehmann & Joseph (2009), a presença de metais alcalinos remanescentes no material original contribui para o aumento do pH nos *biochars*. Quanto maior a temperatura de pirólise, mais os grupos ácidos presentes são liberados e tornando os produtos mais alcalinos. (LORENZ & LAL, 2014).

As propriedades físicas no *biochar* (área superficial específica e porosidade) também podem sofrer influência do tipo de biomassa utilizada. O aumento da temperatura provoca a criação de microporos devido à perda de água na desidratação, aumentando a porosidade do material e sua área superficial. Em temperaturas elevadas ocorre a eliminação de grupos funcionais de superfície e a redução da capacidade de reter cátions. Contudo, a perda de grupos funcionais pode ser compensada ao longo do tempo por meio da oxidação superficial do *biochar*. Isto ocorre pelo fato do *biochar* apresentar alta porosidade e alta área superficial comparado a matéria-prima, o que o torna vulnerável a oxidação e consequentemente aumentará a CTC do material. A área superficial e a porosidade têm efeitos importantes na capacidade de retenção de nutrientes. (HOSSAIN et al., 2011; STEWART et al., 2013).

#### 2.4.4 Aplicações do *biochar*

Nos últimos anos, os *biochars* têm despertado interesse para aplicações ambientais e agrícolas como materiais ecológicos eficientes e versáteis. (ZHAO et al., 2013). É um material multifuncional que é empregado, principalmente, como um condicionador de solo e pode influenciar propriedades e processos do solo. (LEHMANN; JOSEPH, 2009a). A FIGURA 21 apresenta algumas propriedades e aplicações do *biochar*.



FIGURA 21 – ESQUEMA DAS CARACTERÍSTICAS DO *BIOCHAR* E SUAS APLICAÇÕES

FONTE: Adaptada de (OLIVEIRA et al., 2017).

Vários estudos têm mostrado que a presença de *biochar* no solo pode aumentar a disponibilidade de nutrientes (LAIRD et al., 2010; DE FIGUEREDO et al., 2017), atividade microbiana, retenção de água (CASE et al., 2012; BASSO et al., 2013) e sequestro de carbono (VENTURA et al., 2013; GUL et al., 2015), enquanto que pode reduzir as necessidades de fertilizantes, as emissões de gases de efeito estufa (CAYUELA et al., 2013; YANG et al., 2016), lixiviação de nutrientes e erosão. (SOHI et al., 2009; WOOLF et al., 2010).

Zhao et al. (2017) avaliaram as propriedades físico-químicas dos *biochars* provenientes de ramos de árvores de maçã utilizando diferentes temperaturas de pirólise. Eles observaram que com o aumento da temperatura de pirólise houve uma diminuição no número de grupos funcionais ácidos (principalmente ácidos carboxílicos), aumento da porosidade e da área superficial. Este estudo mostrou a influência da temperatura de pirólise nas propriedades do *biochar*.

Yakout (2017) avaliou a influência das propriedades dos *biochars* provenientes da palha de arroz na alteração do solo. A palha de arroz foi pirolizada em três diferentes temperaturas (400, 500, 600 °C). Observou-se que com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de cinzas, o rendimento, a acidez e o teor total de hidrogênio e oxigênio diminuíram e aumentaram a perda de celulose e o

conteúdo de minerais. Estes resultados recomendam que a alta temperatura de pirólise do *biochar* tem maior potencial para sequestro de carbono no solo.

Feng & Zhu (2017) verificaram que a adição de diferentes *biochars* em amostras de solos franco-argilosos suprimiram a emissão de N<sub>2</sub>O quando aplicada baixas taxas de fertilizante nitrogenado. Grutmacher et al. (2018) observaram que *biochars* produzidos a baixas temperaturas (400 °C) tem potencial para mitigar emissões de N<sub>2</sub>O.

Já Sousa & Figueiredo (2016) avaliaram o efeito de diferentes doses de *biochar* provenientes de lodo de esgoto no desenvolvimento da cultura do rabanete. Observou-se que o *biochar* foi capaz de fornecer nutrientes (especialmente fósforo, nitrogênio, cálcio e magnésio) para as plantas, resultando em maior produtividade de rabanete.

Stefaniuk & Oleszczuk (2016) avaliaram o efeito da adição de *biochar* proveniente de lodo de esgoto ao solo na redução de HPAs (hidrocarboneto policíclico aromático) e da toxicidade. Os resultados mostraram que a adição de *biochar* ao solo tem um efeito significativo na redução dos HPAs e da toxicidade.

Uma outra aplicação, que é o foco deste estudo, é avaliar o efeito da adição do *biochar* na capacidade de retenção de água do solo.

A capacidade de retenção de água, ou no inglês “water holding capacity” (WHC) de um solo é o conteúdo de água depois de ter sido saturado com água e de ter permitida a drenagem do excesso. (KLEIN & KLEIN, 2015).

A retenção de água no solo é afetada fundamentalmente pela textura (tamanho das partículas), pela estrutura do solo (agregação) e pela porosidade.

Solos arenosos, como os solos do semiárido nordestino, retêm pouca água, pois seu grande espaço poroso permite a drenagem livre da água dos solos. No entanto, as argilas presentes em solos argilosos retêm contra as forças de gravidade a água absorvida em seus menores espaços porosos, e esta umidade não está totalmente disponível para as plantas. (REICHARDT, 1990). A TABELA 5 mostra algumas propriedades dos solos que são influenciadas pelo tamanho das partículas.

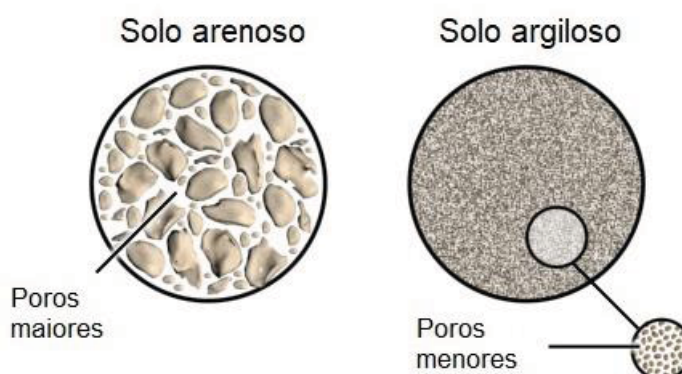
TABELA 5 – RELAÇÃO DA TEXTURA DO SOLO COM ALGUMAS PROPRIEDADES DO SOLO

<b>Solos Arenosos</b>	<b>Solos Argilosos</b>
Menor porosidade do solo	Maior porosidade do solo
Maior macro porosidade	Maior micro porosidade
Boa drenagem e aeração	Drenagem lenta e pouco arejado (se pouco agregados)
Baixa retenção de água	Alta retenção de água
Menor densidade do solo	Maior densidade do solo
Resiste à compactação	Maior susceptibilidade à compactação
Baixa CTC	Maior CTC
Mais lixiviável	Menos lixiviável
Maior erosão	Mais resistente à erosão
Matéria orgânica baixa e rápida decomposição	Matéria orgânica média a alta e menor taxa de decomposição

FONTE: Adaptada de (REINERT & REICHERT, 2006).

A porosidade é constituída pelo espaço poroso, espaço não ocupado por sólidos e que, em condições naturais, é ocupada por água e ar (FIGURA 22).

FIGURA 22 – ESPAÇO POROSO EM SOLO ARENOSO VS SOLO ARGILOSO



FONTE: Adaptada de (LORENZO, 2010).

A classificação mais usual da porosidade do solo refere-se à sua distribuição de tamanho e é dividida em duas classes: micro e macro porosidade. A micro porosidade também conhecida como poros capilares, está relacionada com a retenção de água devido à adesão molecular que prende gases, vapores ou matérias em solução na superfície de corpos sólidos. A macro porosidade está relacionada às trocas gasosas de oxigênio, gás carbônico e ao fluxo de água por gravidade, como: infiltração, drenagem e transporte de solutos. (BRADY & WEIL, 2013).

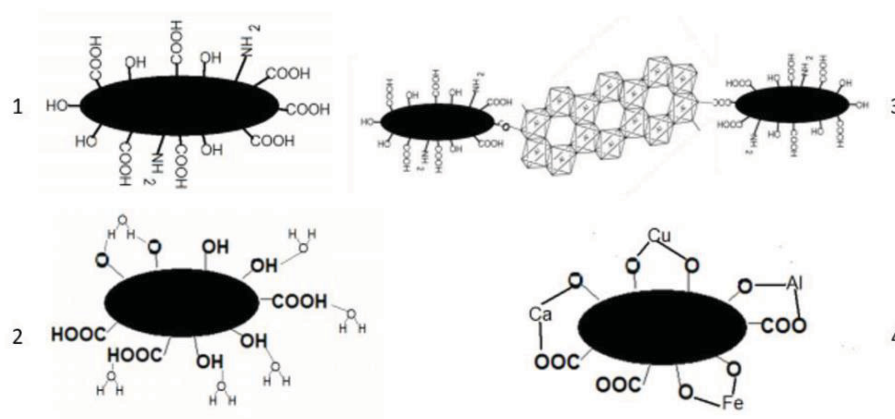
Diante destes fatores, pode-se considerar que dois mecanismos básicos explicam a capacidade de retenção de água pelos solos: a capilaridade e a adsorção. A capilaridade ocorre nos microporos (diâmetro menor que 30  $\mu\text{m}$ ), sendo importante na faixa mais úmida do solo e é influenciada pela estrutura do solo. Já a adsorção ocorre nas superfícies dos sólidos como filmes presos a elas, sendo influenciada pela textura e pela superfície específica do solo. Ou seja, a força capilar descreve a ascensão da água em vasos ou em campo, de baixo para cima (contra a gravidade) e lateralmente quando a água é adicionada num ponto e aumenta quando o tamanho do poro diminui. Conforme o solo seca, o volume de água retida diminui até a lâmina de água ficar restrita a superfície das partículas, retida por efeito eletrostático ou por adesão. Nos dois mecanismos de retenção, o maior volume de água e o mais disponível é retido por força capilar e o volume menor é retido por adsorção. (REICHARDT, 1990).

Diante de todas estas características dos solos de textura arenosa e de como se dá o mecanismo de retenção de água, o *biochar* surge como uma ferramenta eficaz para mudar a natureza física do solo. Este material apresenta elevada porosidade, alta superfície específica, e sua estrutura aromática (que possui características hidrofóbicas) pode diminuir a penetração de água nos espaços porosos dos agregados do solo. (GLASER et al., 2002; KARHU et al., 2011).

Além da interação física, o *biochar* pode ter outras funções no solo, como: i) promover a estruturação do solo através ligações químicas entre o *biochar* e estruturas macromoleculares inorgânicas, evitando desmoronamentos e erosões de terrenos durante os períodos chuvosos. Neste caso, os grupos funcionais das moléculas orgânicas são bases duras, principalmente OH fenólico e grupamentos carboxílicos. Estes grupos apresentam reatividade variável em função do pH do meio e fazem da MO um componente de carga variável; ii) reter água da chuva e de irrigação para liberá-la durante períodos secos, retendo e liberando os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  na ação de tamponamento no controle do pH do solo; iii) e reter íons metálicos nutrientes de plantas como grupos hidroxil (OH), expostos nas superfícies dos óxidos, coordenados com íons (ácidos duros) como de Fe (III) ou de Al (III), e os grupos aluminol da caulinita (Al-OH). Nestes grupos funcionais, a carga líquida de superfície é variável com o pH do solo, a qual se torna menos positiva à medida que o pH aumenta. Os minerais de carga permanente apresentam carga líquida negativa

em função do grau de substituição isomórfica nas lâminas de octaedros e tetraedros dos minerais (FIGURA 23). (PILLON et al., 2002; REZENDE et al., 2011).

FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FUNÇÕES QUÍMICAS DO *BIOCHAR*. (1) ESQUEMATIZAÇÃO DO *BIOCHAR* COM ESTRUTURA INTERNA INERTE E ESTRUTURA PERIFÉRICA FUNCIONALIZADA; (2) RETENDO ÁGUA; (3) ESTRUTURANDO O SOLO PROMOVEDO INTERAÇÕES COM POLÍMEROS INORGÂNICOS; (4) COORDENANDO COM ÍONS METÁLICOS NUTRIENTES – OU TÓXICOS – PARA AS PLANTAS



FONTE: (MANGRICH, 2013).

Vários estudos recentes relataram o potencial do *biochar* para aumentar a WHC dos solos. Yu et al. (2017) compararam a capacidade de retenção de água com a composição química do *biochar* (provenientes da cicuta oriental e da gramínea *Panicum Virgatum*). A temperatura de pirólise utilizada foi de 500 °C. Eles observaram que a uma taxa de 10 % de *biochar* em peso, a gramínea *Panicum Virgatum* aumentou a WHC do solo arenoso em 228 %, sendo que a cicuta oriental aumentou 133 %, sugerindo que o *biochar* proveniente da *Panicum Virgatum* é mais eficiente para melhorar a WHC em solos arenosos.

Igalavithana et al. (2017) avaliaram o impacto das propriedades físicas do *biochar* provenientes do resíduo do milho seco na WHC de um solo arenoso. A temperatura de pirólise utilizada foi de 500 °C. Estes estudos mostraram um aumento da WHC com a adição de *biochar*. O *biochar* apresentou uma superfície livre de grupos hidrófobos, e observou-se um aumento da porosidade do solo. Além de apresentar uma estrutura micro porosa e uma superfície hidrofílica que retém água em solos que apresentam textura arenosa, mostrando a eficiência do material para melhorar a WHC de solos arenosos.

Glab et al. (2016) avaliaram o efeito do tamanho das partículas de *biochars* provenientes do trigo em solo arenoso. A temperatura de pirólise utilizada foi de 300 °C e os tamanhos de partículas estudados foram: 0 – 500 µm, 500 – 1000 µm e 1000 – 2000 µm. Os resultados mostraram que as propriedades físicas do solo (densidade aparente, porosidade total e tamanho de partícula) melhoraram com a adição do *biochar*. A adição de *biochar* aumentou o teor de água disponível, especialmente quando a fração mais fina foi utilizada. Estes resultados sugerem que o *biochar* pode ser utilizado para melhorar as propriedades do solo, bem como a WHC.

Portanto, este trabalho vem sugerir a aplicação de *biochars* (provenientes de resíduos da agroindústria e da agricultura) produzidos por pirólise lenta em solos arenosos (pobres em nutrientes) para melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, mimetizando os impactos negativos provocados pela acumulação de resíduos, melhorando a WHC destes solos e diminuindo os impactos da seca no semiárido nordestino. Isto melhoraria a gestão de água, reduzindo a quantidade de água de irrigação exigida pelas culturas.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar química e espectroscopicamente *biochars* produzidos a partir de diferentes rejeitos da agroindústria, pirolisados em baixa temperatura (350° C), para examinar os efeitos destes sobre a alteração da capacidade de retenção de água em solo do semiárido nordestino.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar *biochars* provenientes de diferentes rejeitos agroindustriais, principalmente os da região nordestina;
- Analisar o efeito da aplicação dos *biochars* preparados na capacidade de retenção de água de solos do semiárido nordestino.
- Caracterizar estes *biochars* através de análises químicas, por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ );
- Analisar a superfície dos *biochars* preparados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medida de área superficial específica – Método BET, Potencial Zeta ( $\zeta$ ) e Medidas de ângulo de contato;
- Estudar a capacidade de complexação dos *biochars* com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  (ácido de dureza intermediária de Pearson) e  $\text{VO}^{2+}$  (ácido duro de Pearson);



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 BIOMASSAS UTILIZADAS

As biomassas utilizadas neste estudo foram cascas de coco verde (CC), bagaço de laranja (BL), cachos de dendê (DD), bagaço de cana (BC), e plantas de aguapé (AG), bem como resíduos de carvão vegetal (CV). Estas biomassas foram selecionadas por serem resíduos de baixo custo, e por estarem disponíveis em grandes quantidades devido ao aproveitamento de subprodutos da indústria e/ou resíduos de cultivo na região Nordeste em estudo. As cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) e o bagaço de laranja foram obtidos de produtores informais de água de coco e suco de laranja em Curitiba (PR, Brasil). Os cachos de dendê foram fornecidos pela Empresa Maisa Moju Agroindustrial (Belém, PA). O bagaço de cana foi cedido pela Cia. Melhoramentos SA (Juçara, PR). O aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi coletado de lagoas de estabilização de efluentes em Curitiba, PR. Os resíduos de carvão vegetal foram fornecidos pela Empresa Metalúrgica Irati, PR.

### 4.2 PREPARAÇÃO DOS BIOCHARS

As biomassas foram secas em estufa a 105 °C (sem moagem prévia, foram cortadas em pedaços de aproximadamente 2 cm) durante 24 h. As amostras foram colocadas em um forno tubular (FT/ 40, EDG Equipamentos) instaladas no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LABPPAM), do DQ/UFPR (FIGURA 24). O sistema foi vedado, exceto por uma saída de gases. Os *biochars* foram então preparados por pirólise das matérias-primas à baixa temperatura (350 °C) sob atmosfera controlada de ar e a uma taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C min<sup>-1</sup>, sendo o processo finalizado ao se atingir a temperatura de 350 °C (aproximadamente 70 min.). As temperaturas de pirólise consideradas baixas (~400 °C) são a melhor opção para a síntese de *biochars*, pois melhoram a qualidade do solo (WU et al., 2012). Após a preparação, os *biochars* foram moídos para um tamanho de partícula de 2 mm, utilizando moinho de facas tipo Willye (Fortinox, modelo star FT 50).

FIGURA 24 – FORNO TUBULAR UTILIZADO PARA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS



FONTE: A autora.

### 4.3 CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS

As duas amostras de solos arenosos foram coletadas no pediplano Sergipano (Localizado na região Oeste do Estado, onde aparecem elevações como a Serra Negra, com 750 m ponto culminante de Sergipe). São duas amostras de Neossolos Quartzarênicos (NEO1 e NEO2), apesar da mesma classificação, eles apresentam mineralogia diversa (TABELA 6). Esta coleta foi feita pela Embrapa Solos/ RJ.

TABELA 6 – CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL DO SOLO

Solo	C	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila Total	Argila Dispersa
$\text{g kg}^{-1}$						
<b>NEO 1</b>	3,0	294	526	60	120	100
<b>NEO 2</b>	1,9	404	506	10	80	80

FONTE: A autora.

LEGENDA: C= Carbono orgânico.

### 4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ESTUDADOS

#### 4.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

As amostras (solos (NEO1 e NEO2)) no estado sólido foram colocadas em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Schimadzu

XRD-6000, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com parâmetros elétricos de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura, variando de 10 a 80° (2  $\theta$ ) foram corridos em 35 minutos, com velocidade de 2° min<sup>-1</sup>. Os difratogramas experimentais foram interpretados com auxílio do software Philips X'Pert-HighScore Plus 2.2b (2006), através de comparação com padrões de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), presentes no banco de informações do software. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química, UFPR.

#### 4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro BRUKER VERTEX 70. As amostras de *biochars* foram secas em estufa (60 °C) por 24 h. Foram preparadas pastilhas com misturas de aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (FTIR). Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química, UFPR.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As amostras de *biochars* foram secas e colocadas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos utilizando-se espectrômetro BRUKER ESP 300E usando a banda X (~ 9,5 GHz) com frequência de modulação de 100 kHz, a temperatura ambiente (~ 300 K). Registrando os espectros das amostras em estudo em varredura de campo magnético 50 G (utilizado para retirar o parâmetro SI e o fator g) e, também em 5000 G (utilizado para medir a largura de linha do radical livre ( $\Delta H_{pp}$ )). Utilizando-se amostra padrão de quantidade de radical livre orgânico (RLO) determinada, "Wich Pitch" com,  $1,04 \times 10^{13} \text{ spins cm}^{-1}$  foi calculado o número de spins g<sup>-1</sup> das amostras estudadas através de tratamento matemático de acordo com a equação 1:

$$S_{\text{amostra}} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1} \text{ padrão} = S_{\text{padrão}} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1} \text{ amostra}$$

$$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1} \text{ amostra} = S_{\text{amostra}} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1} \text{ padrão} / S_{\text{padrão}} \quad (1)$$

onde:  $S_{\text{amostra}}$  = área sob a curva de absorção da amostra;

$n^\circ \text{ spins cm}^{-1} \text{ padrão}$  = número de spins do padrão “wich pitch” por cm;

$S_{\text{padrão}}$  = área sob a curva de absorção do padrão;

$n^\circ \text{ spins cm}^{-1} \text{ amostra}$  = número de spins da amostra por cm;

Como a amostra é pesada, a sua altura no tubo de EPR foi transformada em massa e, também, o valor  $n^\circ \text{ spins cm}^{-1} \text{ amostra}$  em  $n^\circ \text{ de spins g}^{-1}$ . Os parâmetros de EPR, fator g e número de spins  $\text{g}^{-1}$  foram obtidos com auxílio do programa de computador da Bruker, Win-EPR.

#### 4.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ ( $^{13}\text{C}$ RMN)

Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido foram obtidos para caracterizar algumas das propriedades das amostras de *biochar* como, a hidrofilicidade/hidrofobicidade e a sua interação com água. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  foram adquiridos utilizando um espectrômetro Varian Inova (11,74 T), nas frequências de 125,7 e 500,0 MHz, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em rotores cilíndricos de zircônio com diâmetro de 5 mm e fechadas com tampas Kel-F. A sequência de pulso utilizada foi a de polarização cruzada de amplitude variável. As medições foram realizadas usando rotação de ângulo mágico (MAS), de 15 kHz, a polarização cruzada foi no tempo de 1 ms, o tempo de aquisição de 15 ms, o tempo de repetição de 500 ms, e a modulação em fase de dois pulsos de desacoplamento de próton foi de 70 kHz. O tempo de polarização cruzada foi escolhido depois de experimentos com diferentes tempos de contato, e os atrasos de reciclos foram escolhidos como cinco vezes maiores do que o maior tempo de relaxação  $^1\text{H}$  spin-rede ( $T^1\text{H}$ ), como determinado por experimentos de recuperação inversa. Os teores relativos dos diferentes grupos de estruturas de C foram determinados por integração da intensidade do sinal nas regiões dos seguintes deslocamentos químicos: alquila (0 a 51 ppm); N-alquila e metoxila (51 a 61 ppm); O-alquila (61 a 95 ppm); di-O-alquila (95 a 110 ppm); arila (110 a 140 ppm); O-arila (140 a 160 ppm); carboxila (160 a 185 ppm); e carbonila (185 a 215 ppm). Posteriormente, os valores do índice de hidrofilicidade, utilizados para caracterizar as interações dos *biochars* com moléculas de água, foram calculados de acordo com a relação: polares (N-alquila e metoxila; O-alquila; di-O-alquila; O-arila; carboxila; e carbonila) sobre, não

polares (alquila e arila) de grupos orgânicos. Estas análises foram realizadas na Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

#### 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras de *biochars* foram realizadas após evaporação de carbono, em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360 LV (15 kV). O material foi evaporado em equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496. O registro das imagens ocorreu por meio de utilização do software “The SEM control users interface” acoplado ao equipamento. As análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia (LAMIR-UFPR).

#### 4.4.6 Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup>, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, numa faixa de temperatura de 30 a 900 °C, em cadinho de platina, utilizando cerca de 1g de amostra. Estas análises foram realizadas em um equipamento da marca LECO, modelo TGA 601, no laboratório da PETROBRAS/SIX em São Mateus do Sul-PR.

#### 4.4.7 Medida de área superficial específica – Método BET

Utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K para a determinação da área superficial específica e volume total de poros empregando o método BET (desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller), através do equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1200. Este método baseia-se na determinação do volume de gás adsorvido, por meio de adsorções e dessorções em diferentes pressões relativas. Antes da análise, todas as amostras de *biochars* passaram por um processo de degaseificação na temperatura de 150 °C por um período de 2 h. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da UFS.

#### 4.4.8 Análise Elementar (CHNO)

O princípio de funcionamento da técnica é baseado no método de Pregl-Dumas, na qual as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). O equipamento utilizado foi o Elemental Analyzer 2400 CHN – Perkin Elmer. Nestas análises foram obtidos os teores de C, H e N. As análises foram realizadas em duplicata. O conteúdo de oxigênio (O) foi calculado através da equação 2

$$(\% \text{ O}) = 100 - [(\% \text{ C}) + (\% \text{ N}) + (\% \text{ H})] \quad (2)$$

As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA/IQ/USP).

#### 4.4.9 pH de superfície

O pH do *biochar* foi determinado como descrito por Carrier et al. (2012). A amostra de *biochar* (0,5 g) foi agitada utilizando-se um agitador horizontal (Tecnal, TE-421) durante 30 min com 10 mL de água destilada, e, em outro experimento, com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (99% de pureza, Merck Chemicals Ltda.). A suspensão foi deixada em repouso durante 10 min antes de medir o pH com um medidor de pH (MS Tecnopon, MPA 210). As análises foram feitas em triplicata. Os valores de ΔpH foram estimados pela seguinte equação 3 (KENG & UEHARA, 1973):

$$\Delta\text{pH} = \text{pH} (\text{biochar} - \text{KCl}) - \text{pH} (\text{biochar} - \text{água}) \quad (3)$$

#### 4.4.10 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) descreve a quantidade total de cátions permutáveis que poderiam ser retidos pelos *biochars*. A CTC foi calculada em termos de miliequivalentes por 100 g de *biochar* seco ao ar.

Misturou-se 2 g de *biochar* com 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Vetec) em um Erlenmeyer de 500 mL para remover cátions metálicos mais fracamente ligados ao material, como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, conhecidos em agronomia como bases e saturar os sítios de sorção do material com H<sup>+</sup>. O frasco foi vedado e agitou-se mecanicamente a 150 rpm durante 30 min na temperatura de 25 °C, utilizando-se para isso uma

incubadora refrigerada (Tecnal, TE-421). A solução aquosa ácida em excesso foi então removida por filtração sob vácuo, utilizando papel de filtro qualitativo, e lavou-se o material com porções de 100 mL de água até pH neutro, após as lavagens foi feito o teste negativo para cloreto utilizando algumas gotas de  $\text{AgNO}_3$  1% (Synth). Transferiu-se novamente o *biochar* para o Erlenmeyer de 500 mL, e os íons  $\text{H}^+$  adsorvidos foram substituídos por  $\text{Ba}^{2+}$  por adição de 100 mL de acetato de bário  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  (Synth), seguido por agitação durante 15 min. Filtrou-se e lavou-se o material com três porções de 100 mL de água. O *biochar* foi descartado, e o filtrado foi titulado contra solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Alphatec), empregando-se 5 gotas de fenolftaleína como indicador. (HORWITZ & LATIMER, 2005). As análises foram feitas em triplicata. A CTC foi calculada utilizando a seguinte equação 4:

$$\text{CTC (cmol/kg)} = \frac{\text{vol. gasto (L)} \cdot 0,1 \text{ M (NaOH)} \cdot 100}{2 \text{ g}} \quad (4)$$

#### 4.4.11 Titulação potenciométrica de grupos funcionais

Foram realizadas medições quantitativas dos pKas dos grupos orgânicos presentes nas amostras de *biochar* através de titulações potenciométricas utilizando um titulador automático Metrohm (Titrino Plus 350) equipado com eletrodo combinado  $\text{Ag/AgCl}$ , calibrado com solução diluída de  $\text{HCl}$  ( $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\mu = 0,100$ ) para ler diretamente  $-\log [\text{H}^+]$ . Foi utilizado banho termostático (Microquímica, modelo MQBTC99-20) para o controle da temperatura da célula a  $25^\circ\text{C}$ . Amostras de  $0,100 \text{ g}$  de *biochars* foram adicionadas na célula com  $20,0 \text{ mL}$  de água bidestilada e fervida,  $20,0 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$  ( $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $0,298 \text{ g}$  de  $\text{KCl}$  (para controlar a força iônica). Esta suspensão foi titulada com uma solução de  $\text{KOH}$  livre de  $\text{CO}_2$  a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  até o pH 11.

Os cálculos dos dados experimentos realizados em triplicata foram todos realizados com o programa BEST7. (MARTELL & MOTEKAITIS, 1992). O BEST7 é um programa da FORTRAN usado para a determinação de constantes de equilíbrio e quantificar a porcentagem de cada espécie com base nas curvas de titulação. Minimiza o desvio padrão de ajuste entre valores de pH observados e calculados de toda a curva de titulação. Esta técnica tem sido utilizada na determinação de grupos ácidos e básicos presentes em amostras naturais como ácido húmico, ácido fúlvico e



outros. (ALMEIDA et al., 2015; FERNANDES, 2007). Estas análises foram realizadas no departamento de química da UFSC.

#### 4.4.12 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

Para tentar justificar o aumento de WHC com a adição de *biochar* foi feita a análise da carga no plano hidrodinâmico de cisalhamento dos colóides por meio do potencial zeta ( $\zeta$ ) para as amostras de *biochars*, assim como para as misturas (solo + *biochar*). Testes preliminares baseados nas metodologias de Mukherjee et al. (2011) e Suliman et al. (2016) foram realizados para a escolha dos melhores parâmetros para a análise como: solução ( $\text{H}_2\text{O}$  e KCl a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e tipos de agitação (ultrassom por 30 min ou incubadora de agitação por 24 h). Os melhores parâmetros análise foram solução de KCl e agitação em incubadora por 24 h. Todas as amostras foram secas em uma estufa (Gehaka, modelo G3, Brasil) a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 h. Deste modo deixou-se sob agitação 5 mg de amostra em 50 mL de solução de KCl ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  em uma incubadora com agitação a 150 rpm, durante 24 h. O equipamento utilizado para análise foi o Microtrac Stabino Particle Charge Tritation Analyzer. A estabilidade das amostras foi determinada nos tempos seguintes 1200, 200 e 60 s.

O equipamento Stabino possui dois aparelhos de titulação embutidos, e a titulação foi feita no copo de medição. Nesta análise um pistão oscila na suspensão dentro de um copo equipado com os eletrodos. Este movimento desloca a carga na superfície das partículas e o potencial é medido através dos eletrodos. Soluções de NaOH e HCl ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram usadas para variar o pH de 3 a 8. A cada 300 s (para o *biochar*) e 200 s (para as misturas) foram gotejados 40  $\mu\text{L}$  de uma solução de NaOH para elevar o pH até 8, e solução de HCl para baixar o pH até 3. Assim, foi obtido um gráfico de potencial zeta em função do pH. A partir deste gráfico, pode-se determinar o potencial isoelétrico (potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento igual a zero) das amostras.

#### 4.4.13 Medições de ângulo de contato ( $^\theta$ )

Para a avaliação do ângulo de contato das gotículas nas superfícies dos *biochars* e amostras de solo, utilizou-se o tensiômetro de precisão Contact Angle

System OCA (Dataphysics), pelo qual o ângulo de contato também foi obtido pela análise da imagem. A metodologia utilizada baseou-se na descrita por Bachmann et al., (2006). Os ângulos nos lados direito e esquerdo da imagem da gota formada com as diferentes soluções foram calculados automaticamente, o que foi denominado ângulo de contato de equilíbrio após atingir um valor constante durante pelo menos dois minutos (sem penetrar). Para avaliar a hidrofobicidade desses materiais de diferentes texturas, utilizaram-se os seguintes solventes de diferentes polaridades: água e di-iodometano. O volume de queda aplicado na superfície desses materiais foi de 10  $\mu\text{L}$  (água) e 6  $\mu\text{L}$  (di-iodometano) usando uma seringa graduada de 50  $\mu\text{L}$ . Para essas avaliações, foi selecionada uma superfície consistindo em uma lâmina de vidro. Essas lâminas foram devidamente lavadas e secas de modo que não permanecessem partículas que pudessem comprometer as avaliações. Cada placa de vidro foi coberta com fita adesiva dupla face. A fita adesiva foi coberta com uma camada de partículas de solo ou *biochar*. Estas placas cobertas com as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h. A partir de experimentos preliminares, avaliamos que a fita com ângulos de contato de aproximadamente 90 ° não tem impacto sobre o ângulo de contato das partículas das amostras que estão ligadas à superfície.

O sistema utilizado para as avaliações foi composto por uma câmera fotográfica digital, posicionada à frente de uma plataforma, onde foram posicionadas as lâminas para avaliação do ângulo de contato das gotas formadas por uma seringa de 50  $\mu\text{L}$ , suspensa acima e muito próxima da lâmina, com espaço suficiente para a formação das gotas. À frente do suporte das lâminas, foi posicionada uma lâmpada de filamento único, funcionando como um “*flash*” para garantir a nitidez da imagem. O comando para captura da imagem foi realizado pelo programa SCA 20 (Dataphysics). Para cada tratamento, foram utilizadas cinco gotas, as quais foram representadas pelas repetições. A dificuldade durante esta avaliação foi registrar o momento exato em que a gota formada cessava a movimentação; instante em que a gota permanecia sem modificar o formato, para que o ângulo da gota depositada sobre a superfície fosse captado.

A partir da equação de Young, o ângulo de contato ( $\theta$ ) pode ser relacionado à tensão superficial do líquido ( $\gamma_l$ ), a tensão interfacial ( $\gamma_{sl}$ ) entre líquido e sólido e a energia livre de superfície ( $\gamma_s$ ) do sólido (Equação 5)

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (5)$$

Como é impossível obter as  $\gamma_s$  diretamente da equação 5, a variável  $\gamma_{sl}$  deve ser determinada. Para isso, a  $\gamma_{sl}$  é calculada com base em  $\gamma_s$  e  $\gamma_l$ . Usando uma média geométrica de uma parte dispersa  $\gamma^D$  e parte polar  $\gamma^P$  do  $\gamma_l$  ou  $\gamma_s$  (Equação 6)

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_l^D} + \sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_l^P}) \quad (6)$$

Pelo menos dois líquidos com partes dispersas e polares conhecidas da tensão superficial são necessários para determinar a energia livre de superfície do sólido, e pelo menos um deles tem uma parte polar superior a zero. (KAELBLE, 1970; OWENS, 1969).

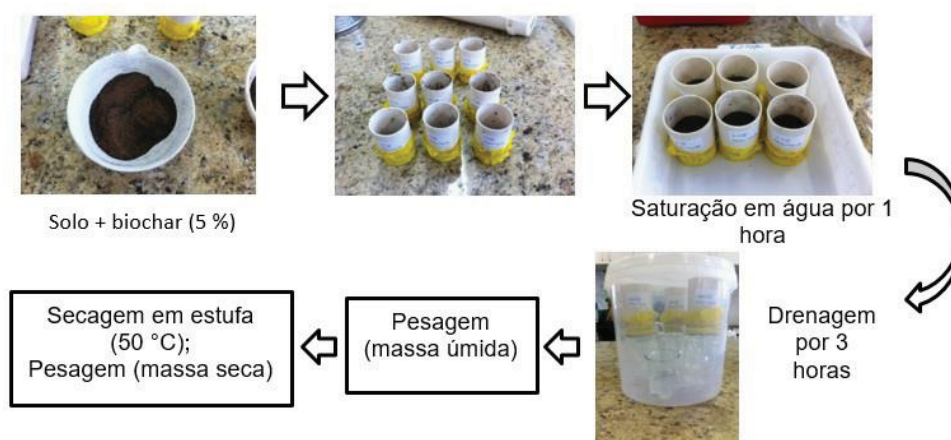
#### 4.5 EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO E CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA “WATER HOLDING CAPACITY” (WHC)

A WHC foi determinada usando-se a metodologia adaptada de Case et al. (2012). Foi utilizado um delineamento experimental fatorial, com dois fatores de tratamento (dois solos (NEO1 e NEO2) e seis *biochars*) e duas repetições. Em cada unidade experimental, o WHC foi determinado a cada duas semanas. Os dados foram avaliados utilizando análise de variância (ANOVA), após homogeneidade das variâncias e normalidade das avaliações de resíduos. Cada 5 g de *biochar* (2 mm de dimensão de partícula) foram misturados com 95 g (2 mm) de solo seco ao ar para uma mistura de 5 % (m/m), o que equivale a uma taxa de aplicação em campo de 120 Mg ha<sup>-1</sup>. Esta taxa de aplicação foi calculada assumindo 12 cm de profundidade e densidade do solo de 1,2 g cm<sup>-3</sup>. Após homogeneização total visual, as misturas (solo + *biochar*) foram colocadas em tubos de PVC (r = 50 mm e h = 75 mm) de fundo aberto que, para conter as amostras, foi coberto com tecido de malha fina. No experimento de envelhecimento também se usou um controle com os solos puros (sem *biochar*). Após a preparação completa, as amostras foram saturadas em água durante uma hora. Os tubos de PVC foram colocados em cima de béqueres, e colocados dentro de baldes plásticos humidificados, fechados para limitar a evaporação (FIGURA 25). As amostras foram removidas e pesadas após três horas, secas em estufa a ~ 50°C durante quatro dias, e posteriormente pesadas. A

capacidade de retenção de água em percentagem (% WHC), máxima, sob condições laboratoriais, foi então calculada de acordo com a equação 7. Este experimento foi realizado em duplicata durante 130 dias, quando ocorreu a estabilização do experimento.

$$\text{WHC (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{úmida}} - \text{massa}_{\text{seca}}}{\text{massa}_{\text{seca}}} \times 100 \quad (7)$$

FIGURA 25 – ESQUEMA DO EXPERIMENTO DE MOLHAGEM/SECAGEM PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA.



FONTE: Adaptada de MANGRICH et al., 2015.

#### 4.6 COMPLEXAÇÃO DOS *BIOCHARS* COM OS ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{VO}^{2+}$

A preparação dos complexos consistiu em reagir 0,10 g dos *biochars* com 25 mL das soluções aquosas ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) de cada um dos seguintes sais:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich P.A.) e  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich P.A.). Em seguida, as amostras foram colocadas em uma incubadora refrigerada com agitação (TECNAL, TE-421), e mantida sob abrigo de luz durante 24 h a  $25^\circ\text{C}$ . Após este período, cada amostra foi centrifugada ( $3000 \text{ rpm}$ ) por 10 min. Posteriormente, os complexos sólidos foram lavados (quatro lavagens) com solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl (Vetec P.A.), sendo que, a cada ciclo de lavagem o conteúdo era novamente centrifugado. Após as lavagens ácidas, os complexos foram lavados duas vezes com água deionizada. A seguir, os complexos foram secos em estufa (GEHAKA G3) a  $110^\circ\text{C}$  por 12 h. (ANGELO et al., 2014).

#### 4.6.1 Caracterizações dos complexos

##### 4.6.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro BIORAD utilizando-se pastilhas preparadas com misturas de aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (FTIR). Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Os espectros obtidos foram convertidos em unidades de Kubelka-Munk (KM) segundo equação 8. Esta equação relaciona a reflectância difusa absoluta (R), coeficiente de espalhamento (s) e a absorção molar (k).

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (8)$$

Para melhorar a resolução das curvas espectrais, foi aplicada a segunda derivada da função Kubelka-Munk,  $f(KM)$ , usando o software Origin 8. (NICOLINI et al., 2009; BALENA et al., 2011; ANGELO et al., 2013). Estas análises foram realizadas no departamento de química da UFPR.

##### 4.6.1.2 Espectroscopia de Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRUV-vis)

Os espectros no DRUV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC equipado com acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01. As amostras, no estado sólido, foram colocadas em porta amostras de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, na faixa de 240-800 nm. Utilizou-se como referência o BaSO<sub>4</sub> pulverizado e seco fornecido pelo fabricante do equipamento como padrão para amostras sólidas. Os espectros de reflectância foram tratados com a função Kubelka-Munk (Equação 8). (NICOLLINI et al., 2009; BALENA et al., 2011). Estas análises foram realizadas no departamento de química da UFPR.

##### 4.6.1.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR para os complexos foram obtidos conforme o item 4.4.3. Os parâmetros de EPR obtidos com o programa Win-EPR foram simulados com auxílio do programa SimFonia.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As biomassas utilizadas neste estudo foram escolhidas devido principalmente ao seu baixo custo, fácil disponibilidade, a sua sazonalidade (típico de determinada estação do ano) e qualidade do material (formada principalmente por hemicelulose, celulose e lignina). A qualidade da biomassa é importante porque quanto mais rico em lignina o material for, produzirá um melhor *biochar* (maior poder calorífico), ou seja, quanto maior o teor de lignina, maior o rendimento em sólidos (MAIA, 2015).

A biomassa de plantas de aguapé (AG) foi selecionada por ser considerada uma erva daninha aquática que possui rápido crescimento vegetativo e causa problemas à navegação pela cobertura da lâmina da água, afetando a flora e a fauna. (GÜEREÑA et al., 2015; SAI et al., 2015; SINGH et al., 2015).

O bagaço da laranja e o bagaço de cana foram escolhidos devido à grande quantidade de resíduos gerados nas regiões produtoras e por serem materiais já estudados em nosso grupo de pesquisa, em escala de bancada. Deste modo, a utilização destes resíduos pode minimizar o impacto ambiental causado pelo acúmulo destes no ambiente.

A casca de coco verde foi escolhida devido ao grande acúmulo de resíduos sólidos gerados pelo consumo de água de coco, principalmente na região Nordeste. Tornam um sério problema ambiental nas cidades litorâneas quando depositados de forma inadequada, colocando em risco o meio ambiente e podendo contribuir para proliferação de mosquitos da dengue. (SILVEIRA, 2008).

Já o cacho de dendê foi escolhido pela alta quantidade de resíduos sólidos gerados que são devolvidos para os agricultores rurais para serem utilizados na fertilização do solo. (PLEANJAI et al., 2007).

Os finos de carvão vegetal foram utilizados devido ao alto índice de geração de finos no setor siderúrgico e sua alta friabilidade. Como estes materiais estão abaixo da granulometria adequada para o bom funcionamento do forno, eles são rejeitados pela indústria siderúrgica. (MACHADO, 2009).

Assim, os materiais citados anteriormente podem ser utilizados para reproduzir o modelo de *biochar*, mimetizando os impactos negativos no meio ambiente.

A condição de pirólise escolhida foi a pirólise lenta (350 °C) pois este tipo de pirólise proporciona maiores rendimento de *biochar*. Em baixas temperaturas ocorre um aumento de carbono aromático associado à estrutura amorfa. Conforme a temperatura de pirólise aumenta, observa-se a eliminação de grupos funcionais na superfície do *biochar* e diminui a capacidade de reter cátions, pois a estrutura do *biochar* vai se aproximando a estrutura do grafite. (HOSSAIN et al., 2011; STEWART et al., 2013). Além disso, durante a pirólise perde-se compostos como hemicelulose, celulose e lignina, que contribuem para a formação de microporos e aumento da área superficial específica. Portanto, o *biochar*, devido as suas propriedades de superfície, pode aumentar significativamente a capacidade de retenção de água de solos arenosos, como os encontrados na região Nordeste do Brasil. (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

Diante disso, este trabalho resolveu trabalhar com pirólise em baixa temperatura para manter o máximo de grupamentos reativos participando com as ligações entre as moléculas do *biochar* e do solo.

## 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Foram realizadas as caracterizações dos materiais estudados (solos, *biochar* e solo + *biochar*) para avaliar as propriedades físicas e químicas dos mesmos e como afetam à capacidade de retenção de água pelo *biochar*.

### 5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para as amostras de solos NEO1 e NEO2 (Neossolos Quartzarênicos) para caracterizar os minerais, determinadas através da participação relativa das frações argila (presença de compostos de ferro (hematita, goetita), argilominerais (nontronita, caulinita, montmorilonita e saponita), e da fração areia (quartzo). Segundo Brady & WEIL (1980) a fração define a capacidade de retenção de água, já que solos arenosos possuem excessiva capacidade de

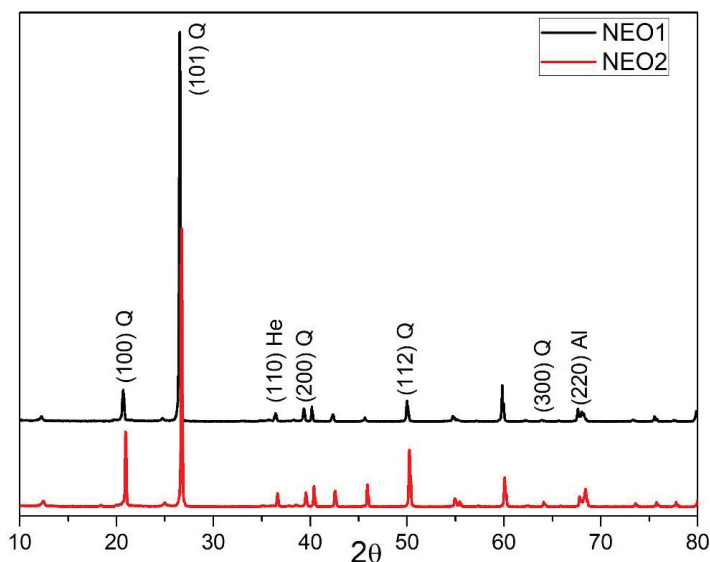


drenagem, apresentam pouca retenção iônica associada à baixa retenção de nutrientes e alta erodibilidade por desagregação das partículas maiores.

O Neossolo quartzarênico é um solo profundo e sua principal característica é a presença de grande quantidade de areia. O mineral mais abundante encontrado neste tipo de solo é o quartzo. (BRADY & WEIL, 1980).

Deste modo, pode-se observar que os difratogramas de raios-x dos dois solos apresentam semelhanças entre si. São compostos por picos finos e bem definidos devido à presença de estruturas mais cristalinas. Observa-se a presença de quartzo, mineral desprovido de nutrientes, em grandes quantidades, com picos muito intensos. Foi observado também a presença de pequenas quantidades de compostos de ferro, como a hematita. A FIGURA 26 apresenta os principais picos característicos em  $2\theta$  referentes aos minerais quartzo ( $20,94^\circ$ ;  $26,69^\circ$ ;  $39,34^\circ$ ;  $40,04^\circ$ ;  $50,09^\circ$ ), hematita ( $36,40^\circ$ ;  $64,24^\circ$ ) e alumina ( $68,35^\circ$ ) que correspondem as seguintes reflexões nos planos: quartzo ((100), (101), (200), (112)) (GUARINO et al., 1997; MUNASIR et al., 2015), hematita ((110) e (300)) (RUFUS et al., 2016; MEFTAH et al., 2018) e alumina (220). (LEONEL et al., 2015).

FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SOLOS NEO1 E NEO 2



FONTE: A autora.

LEGENDA: NEO1= Neossolo Quartzarênico 1; NEO2= Neossolo Quartzarênico 2; Q= quartzo; He= hematita; Al= Alumina.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Diniz et al. (2007) que encontraram na fração areia do neossolo quartzarênico a predominância do mineral

quartzo. Segundo Oliveira et al. (1992), os Neossolos Quartzarênicos possuem constituição quartzosa pois não dispõe de reservas nutricionais que podem ser liberadas pela ação do intemperismo.

#### 5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi usada para caracterizar os grupos funcionais de superfícies nos *biochars*. De modo geral, observou-se que os grupos funcionais são muito semelhantes e grupos aromáticos e alifáticos são predominantes (FIGURA 27).

Em todas as amostras foram observadas bandas largas centradas na região de  $3440 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ , devido à deformação axial (ocorre no eixo das ligações) de grupos O-H com ligações de hidrogênio. Sugere-se que bandas nestas regiões podem estar relacionadas à vibração de grupos AlO-H e FeO-H (argilominerais e oxihidróxidos), e/ou, OH de fenóis ou de ácidos carboxílicos,  $R_2NH$  e  $H_2O$ . (JINDO et al., 2014; SINGH et al., 2016; STELLA MARY et al., 2016). Com exceção da amostra CV, todos os *biochars* apresentaram banda em  $2930 \text{ cm}^{-1}$  e em  $2830 \text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento assimétrico e simétrico (alteração do comprimento da ligação), respectivamente, de ligação C-H alifático. (AHMAD et al., 2012; SRINIVASAN et al., 2015).

Zhao et al. (2017) estudaram *biochars* provenientes galhos de macieira em diferentes temperaturas, e observaram bandas largas na região de  $3440 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  devido a deformação axial de grupos O-H. Além disso, observaram que com o aumento da temperatura ocorreu a diminuição de grupos funcionais polares e também desta banda larga, devido a aceleração da reação de desidratação da biomassa. Uma pequena absorção foi observada próxima de  $1740 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibração axial da ligação C=O podendo ser atribuídos a grupos carboxílicos, aldeídos, fenólicos, cetonas e ésteres. (DING et al., 2014; SRINIVASAN et al., 2015).

As bandas entre  $1580 - 1640 \text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento vibracional C=C, que são indicativos de alcanos insaturados e aromáticos, característicos de matéria orgânica do solo. (SINGH et al., 2016). Bueno (2017) encontrou para amostras (provenientes de palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar) produzidas

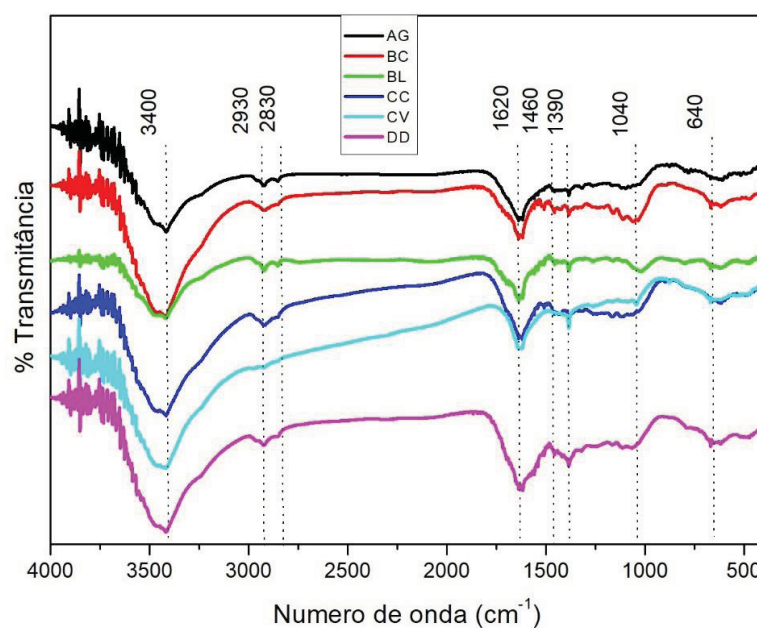
até 500 °C bandas vibracionais na região de 1600 – 1740  $\text{cm}^{-1}$  que refletem os principais grupos éster carbonila de hemicelulose.

Em 1460  $\text{cm}^{-1}$  também podem ser observadas estiramento C=C em anéis aromáticos. Bandas entre 1040 e 1390  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem devido à presença de álcoois, fenóis, éteres e ésteres primários, secundários e terciários mostrando o estiramento C-O e vibração deformacional de R-O-H, comprovando a polaridade do *biochar*. (ANGIN, 2013; DING et al., 2014; BUENO, 2017).

Já as bandas entre 640  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a processos vibracionais de grupos C-H aromáticos (deformação de CH aromático fora do plano). (ANGIN et al., 2013).

Além de Zhao et al. (2017), Bueno (2017), Bardalai et al., (2018) também encontraram bandas semelhantes. Bardalai et al. (2018) utilizaram *biochar* proveniente de uma espécie de palmeira (*Areca catechu*) e a temperatura de pirólise utilizada foi de 450 °C. Bueno (2017) utilizou *biochars* provenientes de bagaço de cana-de-açúcar e de sabugo de milho em duas temperaturas de pirólise (400 e 600 °C). E Zhao et al. (2017) prepararam *biochar* provenientes de galhos de maçã em três diferentes temperaturas (300, 400 e 600 °C).

FIGURA 27 – ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja, CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Estes resultados mostram a predominância de compostos aromáticos a base de carbono e grupos funcionais contendo oxigênio nas amostras de *biochars*. Em baixas temperaturas, como a deste estudo, este aumento de grupos funcionais é esperado, pois há presença de oxigênio e hidrogênio provenientes da celulose, hemicelulose e lignina. Em temperaturas mais altas ocorreria a eliminação de grupos funcionais na superfície do *biochar* e este vai se aproximando da estrutura do grafite. Portanto, a presença de grupos funcionais, como os grupos carboxila e hidroxila, sugere que todos estes *biochars* possam ter a possibilidade de serem utilizados como condicionadores de solo, podendo melhorar a capacidade de troca de cátions (CTC) e contribuir para melhorar a capacidade de retenção hídrica dos solos em estudo.

### 5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

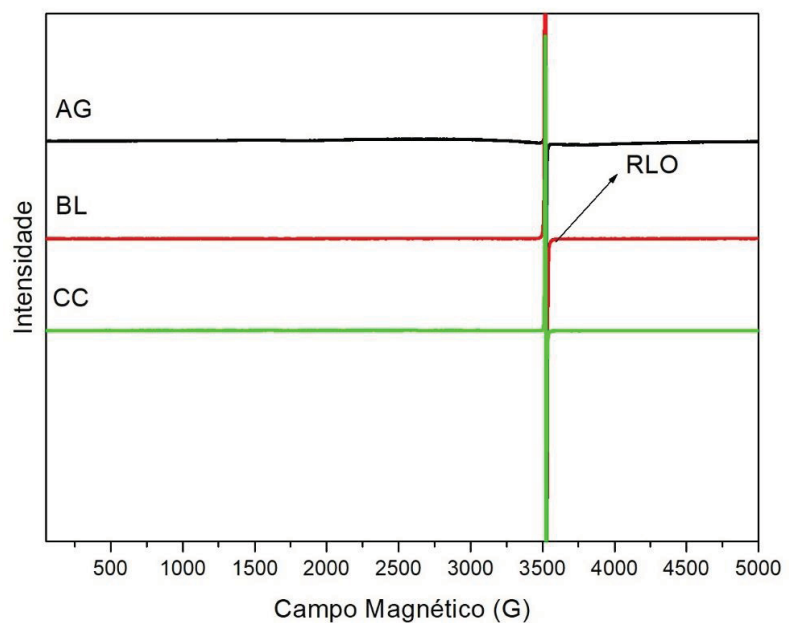
Através da técnica de EPR pode-se avaliar o grau de humificação dos *biochars* através da quantificação de radicais livres do tipo semiquinonas. (SENESI, 1990; SAAB & MARTIN-NETO, 2004). Essa técnica fornece informações estruturais sobre a complexação dos íons metálicos paramagnéticos (Fe, Cu, Mn, Cr e outros) com os *biochars*. (MARTIN-NETO et al., 1994). Além da quantificação e identificação de radical livre orgânico (RLO), o EPR pode fornecer outros parâmetros espectroscópicos como o fator g. Todos estes parâmetros podem dar informações detalhadas sobre os *biochars*. (SAAB e MARTIN-NETO, 2004).

Na FIGURA 28 (a e b) são apresentados os espectros de EPR das amostras de *biochar*. Todas as amostras de *biochars* apresentaram como sinal de radical livre orgânico (RLO), uma linha estreita, acentuada e centrada em  $\approx 3500$  G com  $g \approx 2,0$ . Pode-se observar na FIGURA 28b que as amostras BC, CV e DD apresentaram íons  $Fe^{3+}$ , uma linha larga entre  $\sim 2700$  e  $\sim 3700$  G de ferro trivalente ( $Fe^{3+}$ ) em domínios concentrados ( $Fe^{3+}$  na forma de óxidos e hidróxidos). (OLENDZKI, 2006). Enquanto que nas demais amostras essas linhas não existem. A linha de RLO se destaca principalmente para as amostras AG, BL e CC, por serem amostras com baixos teores de íons  $Fe^{3+}$ .

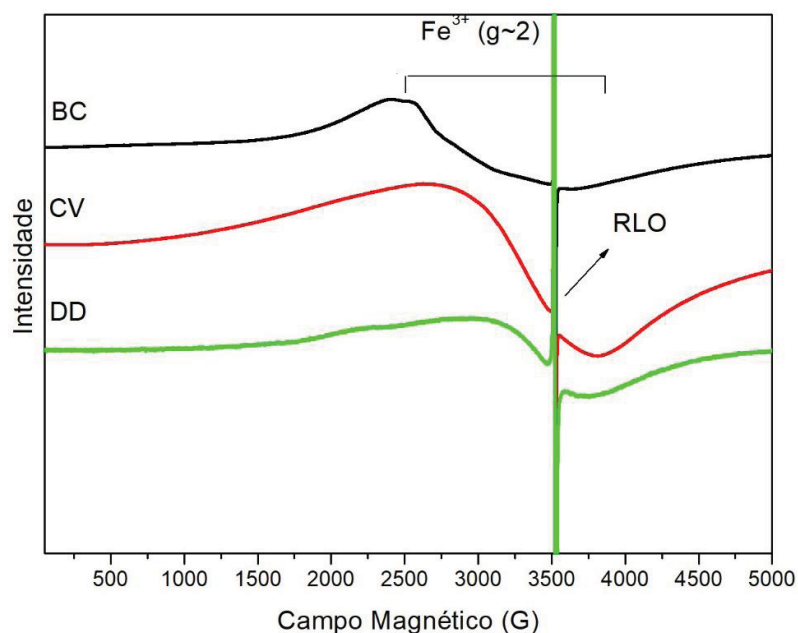
A linha com  $g \approx 2,02$  é denominada de domínios concentrados de ferro pois apresenta característica de interações dipolo-dipolo entre íons  $Fe^{3+}$ , indicando a

presença de agregados de espécies paramagnéticas. (LOGINOV et al., 1991; BERGER et al., 1995).

FIGURA 28 – ESPECTROS DE EPR OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* EM CAMPO MAGNÉTICO DE 5000 G E TEMPERATURA AMBIENTE (~300 K).



(a)



(b)

FONTE: A autora.

LEGENDA: (a) Amostras AG= Plantas de aguapé, BL= Bagaço de laranja, CC= Casca de coco; (b) Amostras BC= Bagaço de cana-de-açúcar, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

A TABELA 7 apresenta os parâmetros de EPR obtidos a partir dos espectros com varredura de campo magnético de 50 G, onde os *biochars* apresentaram fator-g em uma faixa entre 2,0028 e 2,0036. As amostras BC, BL, CV e DD (fator-g de 2,0034, 2,0033, 2,0028 e 2,0031, respectivamente) apresentaram um fator-g próximo a 2,0030, o que sugere que o RLO está associado com um sistema aromático de anéis condensados contendo somente átomos de carbono e hidrogênio, ou seja, a pirólise proporcionou um *biochar* que apresenta RLO próximos a átomos de carbono. Já para as amostras AG e CC (fator-g de 2,0036 para as duas amostras) apresentaram um fator-g próximo a 2,0040 sugerindo que o RLO está localizado próximo a átomos de oxigênio. (OLENDZKI, 2006; MAIA et al., 2012).

TABELA 7 – PARÂMETROS DE EPR OBTIDOS PARA OS *BIOCHARS*

<i>Biochar</i>	Spin g <sup>-1</sup>	Fator-g
<b>AG</b>	8,03 x 10 <sup>17</sup>	2,0036
<b>BC</b>	5,65 x 10 <sup>17</sup>	2,0034
<b>BL</b>	7,54 x 10 <sup>17</sup>	2,0033
<b>CC</b>	1,43 x 10 <sup>18</sup>	2,0036
<b>CV</b>	2,94 x 10 <sup>17</sup>	2,0028
<b>DD</b>	5,89 x 10 <sup>17</sup>	2,0031

FONTE: A autora.

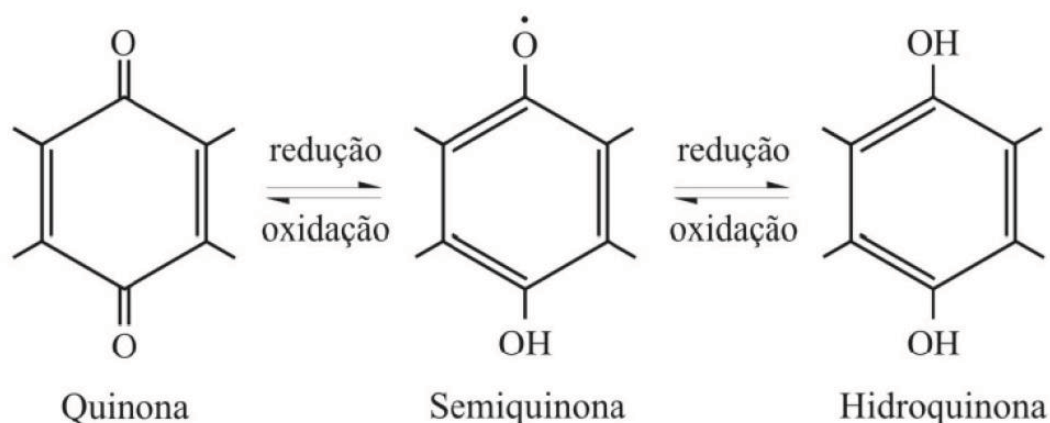
LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Rezende (2013) também encontrou um fator-g próximo a 2,0040 para amostra de *biochar* proveniente de casca de coco pirolisado a baixas temperaturas. Ainda segundo Rezende (2013) quando o RLO está localizado próximo a átomos de carbono em um sistema de anéis aromáticos conjugados, o radical pode ser estabilizado pelas ligações C=C conjugadas. Portanto, as amostras BC, BL, CV e DD são mais estáveis. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por FTIR, onde a banda em 1460 cm<sup>-1</sup> é mais evidente para estas amostras, que correspondem a C=C em anéis aromáticos. De acordo com Maia et al. (2012), os valores de g de 2,0035 são típicos de radicais livres próximo a heteroátomo em estruturas orgânicas, possivelmente de estruturas de orto e para semiquinona. Doumer et al. (2015) encontrou fator-g próximo a 2,0040 para a amostra de plantas de aguapé pirolisadas a baixas temperaturas (350 °C).

De forma geral, foi observado que a quantidade de radicais livres (TABELA 7) variou de 2,94 x 10<sup>17</sup> a 1,43 x 10<sup>18</sup> spin g<sup>-1</sup> para as amostras de *biochars*.

Além disso, foi observado também que a concentração de spin por grama foi maior para as amostras CC e AG. Isto pode ser consequência da menor interação entre orto-fenolatos, bases duras de Pearson, (HUHEEY et al., 1997) formadores de orto-semiquinonas (FIGURA 29), com íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  e, ou,  $\text{Al}^{3+}$ , ácidos duros de Pearson, nestas amostras. Estas interações tanto eliminariam os sinais de RLO quanto  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnéticos (FIGURA 28a). (FUKAMACHI, 2007). A maior quantidade de spins para estas amostras também pode ser justificada pela alta quantidade de estruturas de polifenóis que estão diretamente relacionados a quantidade de RLO, ou seja, quanto maior a quantidade de spins, maior o número de grupos fenólicos. (MAIA et al., 2012). Estes resultados estão de acordo com os valores de fator-g obtidos para estas amostras onde o RLO está próximo a átomos de oxigênio.

FIGURA 29 – ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE DO TIPO SEMIQUINONA, ONDE NA REDUÇÃO SOMA-SE  $\text{H}^+$  E NA OXIDAÇÃO SUBTRAI-SE  $\text{H}^+$ .



FONTE: Adaptada de SENESI & SCHNITZER, 1977.

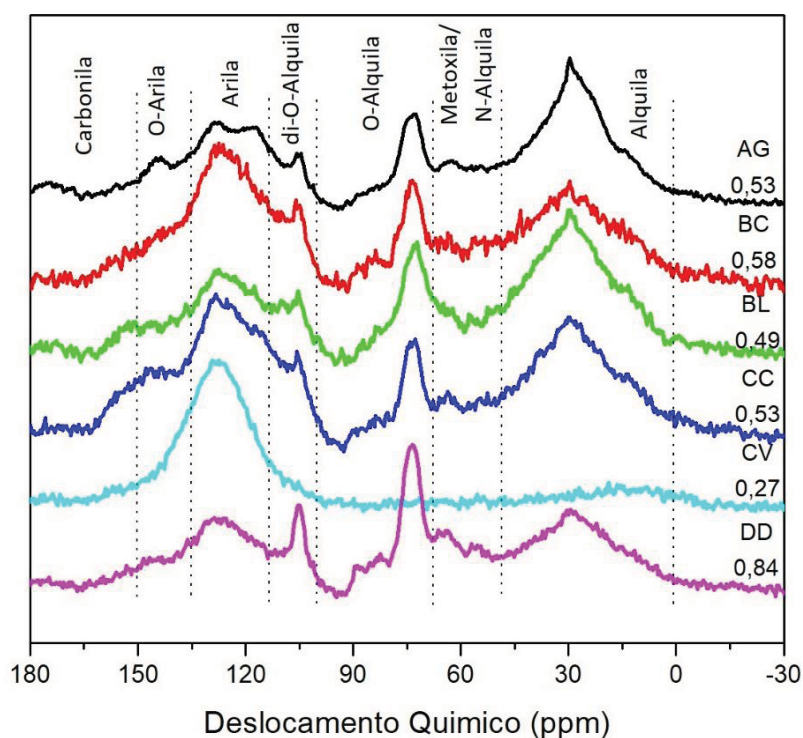
Sendo assim, altos valores de spin  $\text{g}^{-1}$  estão associados a altos níveis de estruturas de polifenóis, que afetam diretamente a estabilidade do RLO devido a presença de um maior número de grupos fenólicos em orto e para posições (FIGURA 29). Estes grupos fenólicos são evidenciados por FTIR na faixa entre  $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ . Desta maneira, a presença de grupos funcionais, como os grupos fenólicos, sugere que as amostras AG e CC podem contribuir para melhorar a capacidade de retenção de água dos solos do Nordeste.



#### 5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN de $^{13}\text{C}$ )

Os resultados provenientes das análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  fornecem informações tanto a respeito da elucidação da estrutura superficial do material quanto da sua estrutura interna. Sendo assim, pode-se observar na FIGURA 30 que todas as amostras, com a exceção da CV, apresentaram sinais típicos dos precursores do *biochar*. O espectro para a amostra CV foi dominado por um sinal quase simétrico centrado em 128 ppm, referente ao grupo arilo, característico de carvão vegetal obtido em condições de carbonização intermediária, altamente poli condensado. (NOVOTNY et al., 2007; GUIOTOKU et al., 2012).

FIGURA 30 – ESPECTROS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*. OS NÚMEROS ABAIXO DA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS CORRESPONDEM AOS ÍNDICES DE HIDROFILICIDADE DAS MESMAS.



FONTE: A autora.

LEGENDA: (a) Amostras AG= Plantas de aguapé, BL= Bagaço de laranja, CC= Casca de coco; (b) Amostras BC= Bagaço de cana-de-açúcar, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Os espectros de todos os *biochars* exibiram deslocamentos químicos ( $\delta$ ) entre 0 e 50 ppm e 150 ppm, correspondendo a carbonos alifáticos e grupos fenólicos, respectivamente.

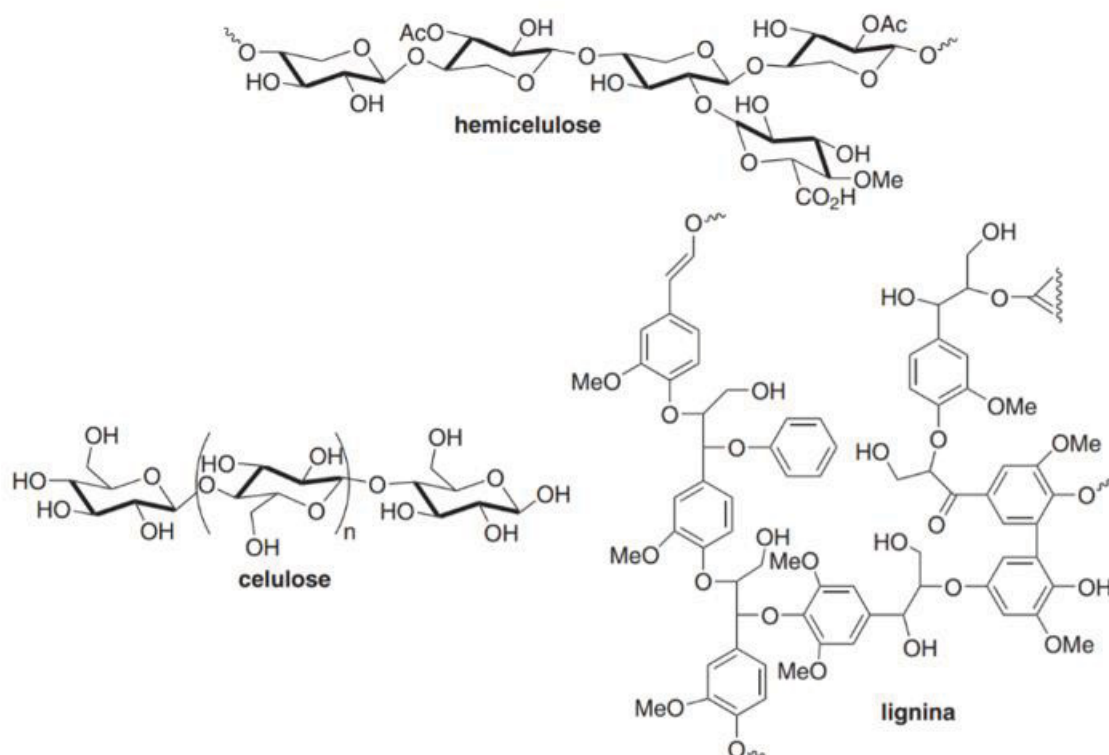
A maior quantidade de grupos fenólicos na amostra de CC também foi observada pelas análises de EPR (maior quantidade de spin  $g^{-1}$  e fator  $g$  próximos a átomos de oxigênio) e FTIR o que explica a estabilidade dos RLOs. Os  $\delta$  em 75 ppm e 105 ppm estão relacionados a ressonâncias de carbono em celulose e hemicelulose. Os sinais do material de origem como para celulose (O-alquila e di-O-alquila), lignina (O-arila, arila e metila), e grupos alquila que provavelmente são derivados a partir de ácidos graxos, estão em conformidade com as condições de pirólise lenta empregadas para essas amostras. (NOVOTNY et al., 2006; KWAPINSKI et al., 2010; MELLIGAN et al., 2012).

As amostras BL e CC apresentaram um  $\delta$  evidente em 150 ppm, indicando que carboidratos residuais e lignina permaneceram no *biochar* após a pirólise. Em 130 ppm, observa-se um  $\delta$  referente a carbonos aromáticos em todas as amostras de *biochars*, e sua alta intensidade pode ser explicada pela formação de compostos aromáticos mais estáveis a partir de carboidratos (celulose e hemiceluloses) durante o processo de pirólise (FIGURA 31). O  $\delta$  em 29 ppm, correspondendo aos carbonos metil dos grupos acetil nas hemiceluloses, observado em todas as amostras de *biochars*. Já em 56 ppm foi observado um  $\delta$  referente a grupos metóxi de lignina indicando carbonização incompleta. A presença de celulose nos *biochars* pode ser explicada pelo fato da celulose ser resistente a temperaturas mais altas, comparadas às hemiceluloses.

Os índices de hidrofiliidade (razão entre grupos polares/grupos apolares) variaram entre 0,27 e 0,84. Os teores de celulose variáveis também influenciaram os valores do índice de hidrofiliidade entre as amostras. A amostra DD mostrou o maior índice de hidrofiliidade, devido as maiores intensidades de bandas de celulose (75 ppm e 105 ppm) e menores bandas de alifáticos e aromáticos (30 e 128 ppm). A predominância de estrutura arila e falta de grupos funcionais O-substituídos explica o fato de a amostra CV apresentar baixo índice de hidrofiliidade (0,27).

Doumer (2016) estudou por RMN de  $^{13}C$  amostras de *biochar* provenientes de bagaço de cana-de-açúcar, plantas de aguapé e casca de coco. Ela observou resultados semelhantes ao deste estudo. O mesmo caso aconteceu com Rezende (2013) que avaliou *biochar* de casca de coco e Angelo (2014) que avaliou finos de carvão vegetal.

FIGURA 31 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS PARCIAIS DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS (CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA).



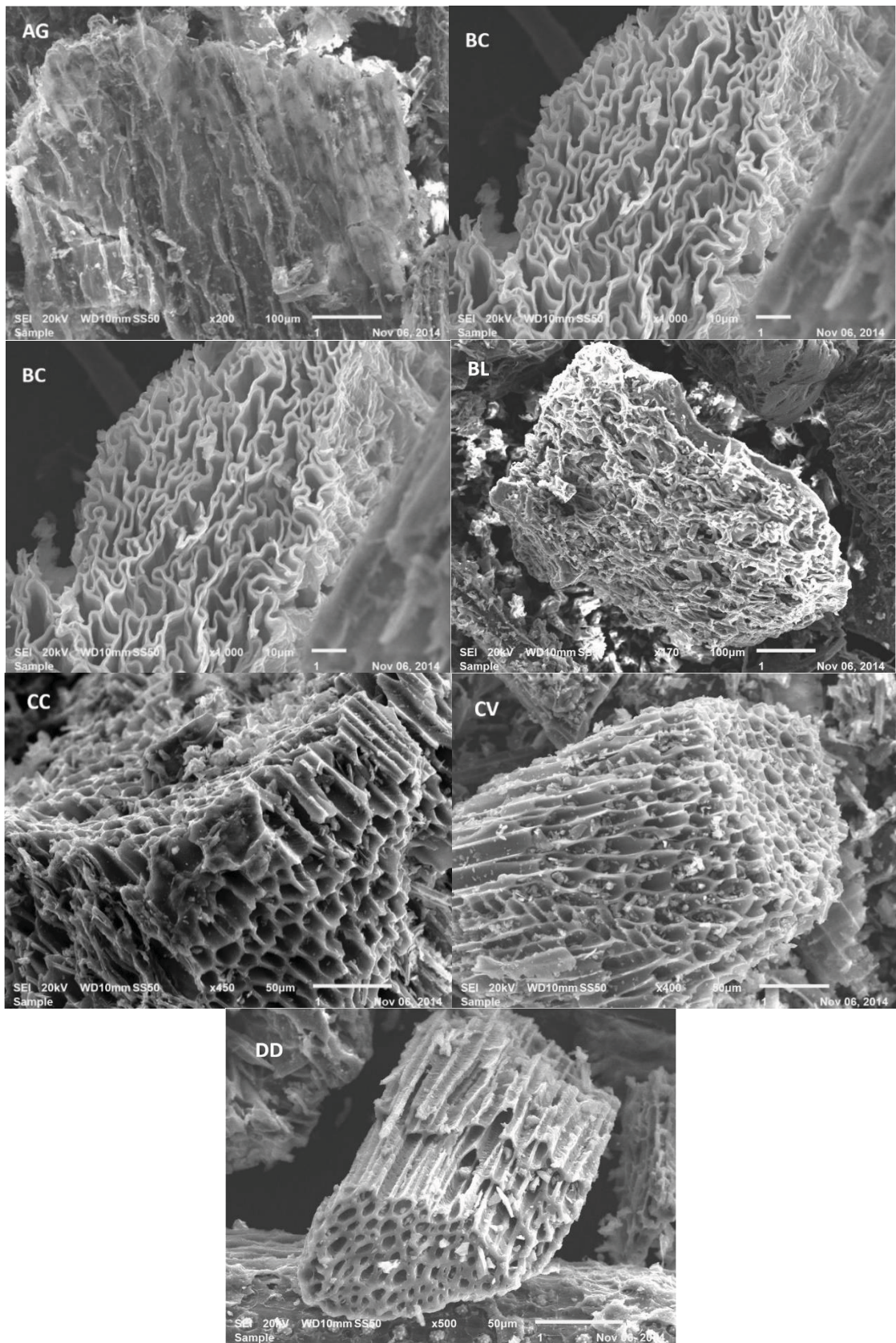
FONTE: Adaptada de FERREIRA & ROCHA (2009).

Assim como por FTIR e EPR, também se observou por RMN de  $^{13}\text{C}$  a preservação de grupos funcionais oxigenados nas amostras de *biochar*. A preservação destes grupos é de suma importância pois se espera que o *biochar* tenha a periferia funcionalizada para que desta forma possa atuar como condicionador de solo, reter água, íons metálicos nutrientes, tóxicos ou não, e agrotóxicos.

#### 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A FIGURA 32 mostra as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras de *biochar* sob uma ampla gama de ampliações.



FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV OBTIDAS PARA OS *BIOCHARS*.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé (ampliação= 200x); BC= Bagaço de cana-de-açúcar (ampliação= 1000x); BL= Bagaço de laranja (ampliação= 170x); CC= Casca de coco (ampliação= 450x); CV= Finos de carvão vegetal (ampliação= 400x); DD= Cachos de dendê (ampliação= 500x).

A pirólise lenta, foco deste estudo, causou a liberação de matéria orgânica volátil, degradação da hemicelulose, celulose e lignina, encolhimento, derretimento e rachaduras, que melhoraram a porosidade dos materiais. (ZABANIOTOU et al., 2008; MUKHERJEE et al., 2011). Observa-se que a morfologia da superfície de todos os *biochars* foi altamente heterogênea, com complexidade estrutural e apresentando poros de diferentes diâmetros.

De acordo com Dehkhoda et al. (2010), o *biochar* apresenta uma rede extremamente complexa de poros, canais e uma superfície fibrosa. Apenas a amostra AG apresentou uma superfície áspera, provavelmente devido ao colapso dos poros e ao preenchimento do sistema poroso com cinzas. O tipo de biomassa e as condições de pirólise utilizadas influenciam a morfologia da superfície e as propriedades físicas do *biochar*. (ANTAL & GRØNLI, 2003).

Com a perda de compostos como hemicelulose, uma parte da celulose e lignina há a formação de poros na superfície do *biochar* que pode ser dividida em micro, meso e macroporos. (ROUQUEROL et al., 1998). A porosidade do *biochar* é responsável pela maioria das áreas de carga reativa. Estas estruturas periféricas podem ser hidrofílica ou hidrofobicamente reativa, e essa variação é devida à eletronegatividade dos grupos funcionais, tais como OH, NH<sub>2</sub>, OR ou (C = O) R, que estão ligados aos carbonos das estruturas aromáticas (PETTER & MADARI, 2012), gerando uma heterogeneidade química na superfície. (BRENNAN et al., 2001). Desta maneira, fica claro que as características físicas e químicas do *biochar*, como sua porosidade, presença de grupos funcionais na superfície podem influenciar na capacidade de retenção de água do solo.

#### 5.1.6 Termogravimetria (TGA)

As curvas de análise térmica, resultantes da análise gravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para as amostras de biomassas e *biochars*, podem ser observadas na FIGURAS 33 e 34. Através desta análise pode-se calcular as perdas de massas dos materiais em análise durante o aquecimento, e a DTG, a derivada destas curvas indicam em qual velocidade ocorre a perda de massa.

As biomassas precursoras dos *biochars* apresentam em sua composição hemicelulose, celulose e lignina as quais são gradualmente pirolisadas com o

aumento de temperatura. A lignina é muito mais recalcitrante do que hemicelulose e celulose durante a carbonização. (RUTHERFORD et al., 2012).

Desta forma normalmente são observados quatro etapas de perda de massa: (i) até 150 °C ocorre as reações de desidratação e a decomposição parcial de hemicelulose; (ii) entre 180 – 300 °C ocorre a degradação completa da hemicelulose e decomposição parcial da celulose e parcial da lignina, (iii) entre 300 e 370 °C ocorre a decomposição total de celulose e parcial da lignina; (iv) acima de 370 °C ocorre a degradação total da lignina e consequente aumento do grau de carbonização. (SHULTZ, 2016).

Considerando as etapas descritas acima, pode-se verificar que para todas as amostras foram observadas, na região até 100 °C, perda de massa em relação à umidade, água livre adsorvida, correspondente a cerca de 5-15% da massa total da amostra. A quantidade de sólido residual ou fração não volátil para as biomassas foi de 25 – 40%, sendo maior para a amostra RAG, enquanto para os *biochars* foi em torno de 50 a 65%, ou seja, gerando produtos de pirólise mais estáveis. Com exceção da amostra CC que apresentou 5%.

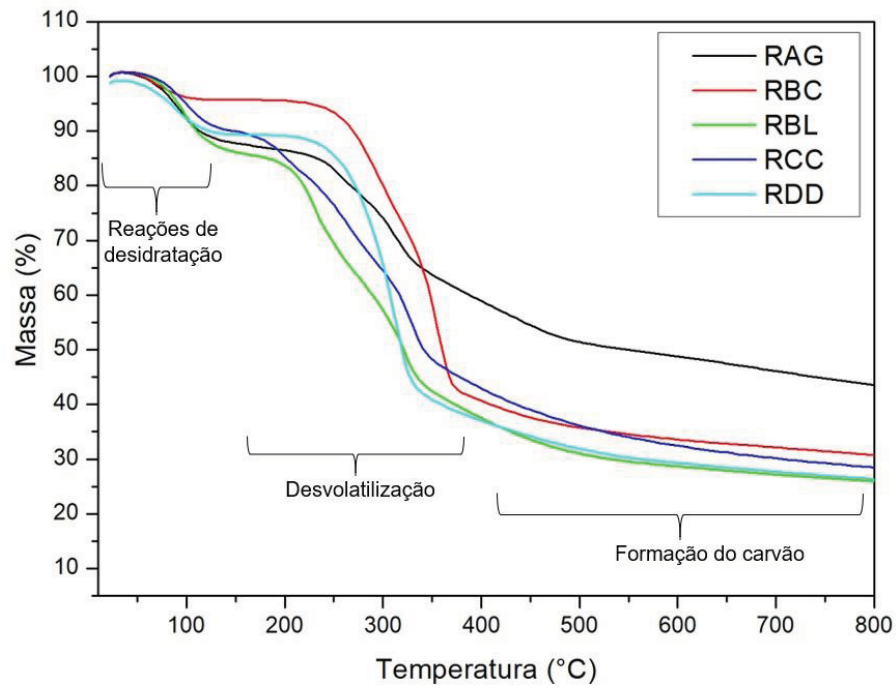
Com relação a decomposição dos extrativos (100 - 200 °C), todas as amostras apresentaram uma perda de massa entre 4 a 10%. A curva que aparece na região próxima à temperatura de 200 °C, atribuída à decomposição da hemicelulose (180 a 300 °C) (CUNHA et al., 2007), não foi observada para as amostras de *biochars*, uma vez que foram pirolisados a 350°C havendo assim, principalmente a degradação da hemicelulose.

A maior perda de massa ocorre na região de 329 a 371 °C e pode ser atribuída a degradação total da celulose ou parcial da lignina. A decomposição da lignina é considerada um processo lento, uma vez que parte da molécula consiste de anéis benzênicos começando a se decompor na faixa ampla de 160 até 900 °C. (SOUZA et al., 2009; GHANI et al., 2013). Como não há perdas de massa em temperaturas acima de 450 °C, a lignina não parece ser o componente mais expressivo nas amostras.

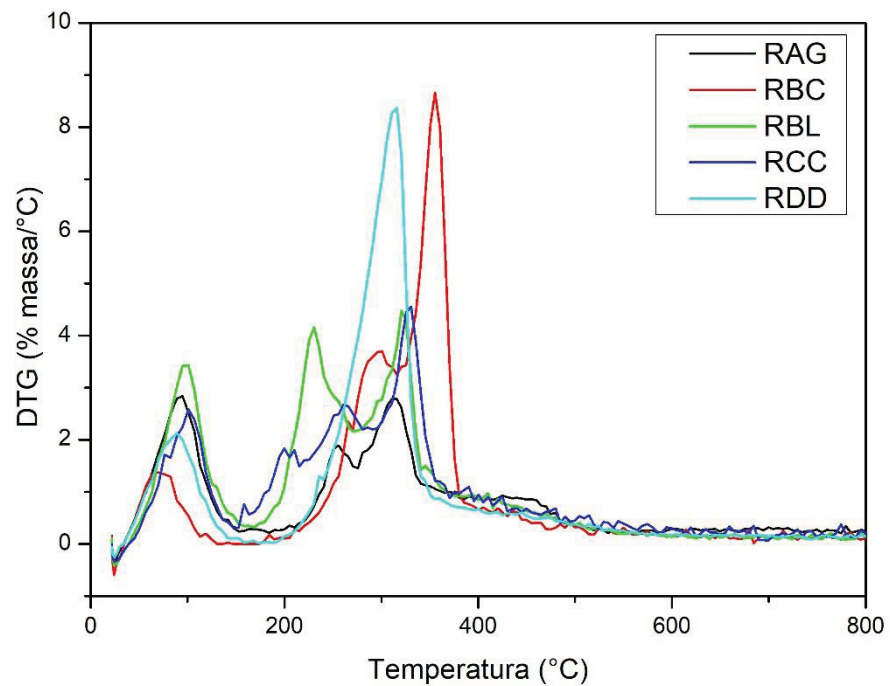
Estes resultados são semelhantes aos observados por Zhao et al., 2017 (utilizaram *biochars* provenientes de galhos de macieira produzidos em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600 °C)); Bensidhom et al., 2018 (utilizaram *biochar* provenientes de resíduos de palmeiras produzidos a 500 °C) que observaram a perda de massa durante as etapas citadas anteriormente.



FIGURA 33 – TD E DTG DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS.



(a)

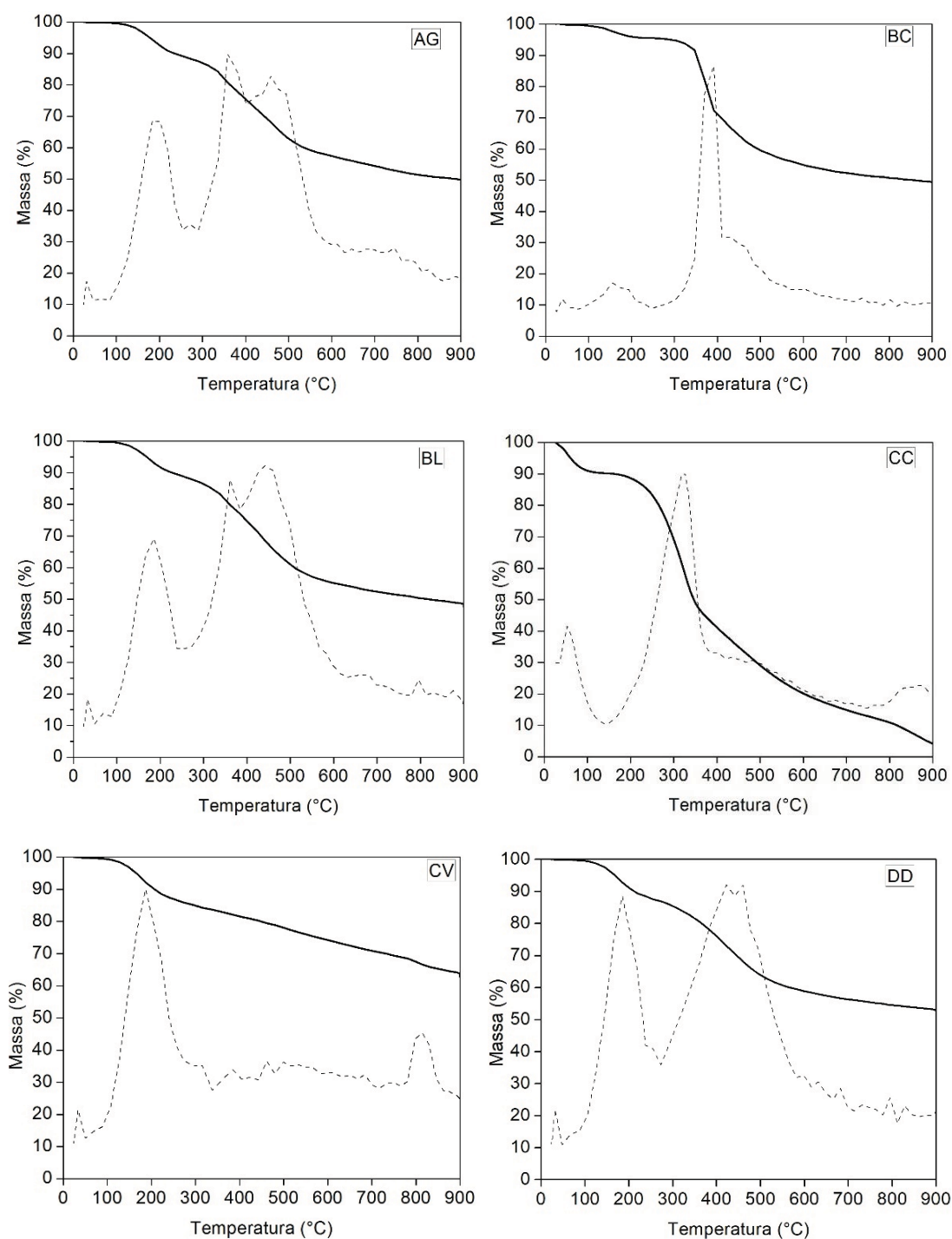


(b)

FONTE: A autora.

LEGENDA: RAG= Plantas de aguapé, RBC= Bagaço de cana-de-açúcar, RBL= Bagaço de laranja; RCC= Casca de coco, RCV= Finos de carvão vegetal e RDD= Cachos de dendê.



FIGURA 34 – TG E DTG DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*.

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

### 5.1.7 Medida de área superficial específica – Método BET

A porosidade, a área superficial específica (ASE) e o volume total de poros (VTP), são propriedades físicas importantes formados durante o processo de pirólise.

Estas propriedades determinam como o *biochar* interage com o meio ambiente, como por exemplo, a capacidade de retenção de água disponível para as plantas. (BROCKHOFF et al., 2010).

Desta maneira, os resultados de ASE e VTP obtidos para as amostras de *biochar* são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE), VOLUME TOTAL DE POROS (VTP) OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*.

<i>Biochar</i>	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VTP (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>AG</b>	255,50	0,09
<b>BC</b>	207,53	0,07
<b>BL</b>	261,23	0,24
<b>CC</b>	233,87	0,20
<b>CV</b>	41,13	0,02
<b>DD</b>	248,84	0,08

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

As amostras obtiveram valores de ASE e de VTP relativamente baixos, quando comparadas a carvões ativados e *biochars* produzidos em altas temperaturas, variando de 41 a 261 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e de 0,02 a 0,24 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. As maiores ASE foram observadas para os *biochars* produzidos a partir do bagaço de laranja (BL), plantas de aguapé (AG) e dendê (DD) (261,23, 255,50 e 248,84 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente).

Angelo (2014) sugere que a baixa área superficial específica encontrada para a amostra CV pode estar relacionada ao teor de cinzas do material (cerca de 29 %) que pode contribuir para a obstrução dos poros.

Ronsse et al., (2013), avaliaram os *biochars* produzidos por processo de pirólise lenta a partir de biomassas diferentes sob uma série de condições. Observaram que a temperaturas mais baixas (300 e 450 °C), a área de superfície específica era geralmente baixa, mas aumentava gradualmente em *biochars* produzidos com tempos de residência mais longos.

As áreas superficiais relativamente baixas observadas para todas as amostras, deve-se provavelmente ao material inorgânico que enche ou bloqueia parcialmente os microporos, indicando que a matéria-prima utilizada pode influenciar o material final (*biochar*). Outra justificativa para estes valores baixos seria pela formação do alcatrão. (ANGIN, 2013; RAFIQ et al., 2016). Resultados semelhantes

foram observados por Rafiq et al. (2016), onde avaliaram a influência da temperatura de pirólise sobre as características do *biochar* produzido a partir de feno de milho. As áreas superficiais relatadas podem aumentar temporariamente quando os *biochars* são adicionados ao solo, pois a água nos poros lixivia minerais com baixa afinidade com a superfície do carvão. Assim, pode-se esperar que substâncias húmicas e outras matérias orgânicas, metais pesados e micro-organismos ocupem os volumes de poros desocupados. (HALE et al., 2013).

Estes valores de ASE encontrado para as amostras de *biochar* estão de acordo com os encontrados por Lee et al. (2013) e de Jesus et al. (2017) que também estudaram *biochar* por pirólise lenta. Lee et al. (2013) encontrou valores de ASE superiores a  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para amostras de bagaço de cana e troncos de madeira. De Jesus et al. (2017) pirolisaram casca de coco e bagaço de laranja por pirólise lenta e observaram ASE superior a  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $\approx 230$  e  $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente).

Porém, Schimmelpfennig & Glaser (2012) e Bruun et al. (2012) relatam que áreas superficiais altas faz com que o *biochar* seja suscetível ao ataque de microrganismos, caso haja substâncias tóxicas na estrutura porosa, podendo alterar a composição microbiológica do solo.

Assim sendo, *biochars* produzidos por pirólise lenta facilita a carbonização parcial, produzindo assim *biochar* com menor tamanho de poro, menor área superficial e maior quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio. (COX et al., 2012; LU et al., 2017). Estes resultados corroboram com as análises de FTIR, EPR e RMN de  $^{13}\text{C}$  que mostraram a presença de grupos funcionais oxigenados nos *biochars*. Estas características mostram que *biochar* pode influenciar a capacidade de retenção de água dos solos arenosos devido ao aumento das interações iônicas através da interação com grupos funcionais contendo O.

#### 5.1.8 Análise Elementar (C, H, N, O)

A análise elementar é uma poderosa ferramenta para a caracterização e avaliação do grau de degradação do material orgânico após o processo de pirólise. O processo de pirólise a qual as amostras foram submetidas favorecem o aumento do teor de C na amostra devido ao deslocamento de grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio. (LI et al., 2013; ZHAO et al., 2017; WEBER & QUICKER,

2018). Portanto, a elevação da temperatura durante o processo de pirólise leva a um aumento no teor de carbono e redução dos teores de hidrogênio e oxigênio.

Os resultados obtidos na análise elementar das amostras de *biochars* são apresentados na TABELA 9. O teor de carbono variou de 44,69% a 59,71%, sendo que a amostra DD apresentou o maior teor. Observa-se uma redução nos teores de H, N e O devido ao processo de pirólise, sendo que a variação para estes elementos foi de 2,95% a 4,96% para o H, 0,87% a 4,06% para o N e 34,72% a 46,57%. O maior conteúdo de N para as amostras AG e BL pode ser atribuído à incorporação de nitrogênio em estruturas complexas que resistiram a temperatura de 350 °C e não foram facilmente volatilizadas. (AL-WABEL et al., 2013; USMAN et al., 2015).

Vários trabalhos relatam resultados semelhantes ao obtido neste trabalho, como o aumento do teor de C e redução dos teores de O e H. (LI et al., 2013; RAFIQ et al., 2016; USMAN et al., 2015; ZHAO et al., 2017; WEBER & QUICKER, 2018).

A composição elementar do *biochar* foi usada para calcular as razões atômicas para prever a polaridade e a interação potencial com a água. Como já sabemos, durante o processo pirólise, os componentes presentes na biomassa (lignina, celulose, hemicelulose, gordura e amido) são quebradas termicamente formando três produtos principais: *biochar* (fração sólida), bio-óleo (matéria volátil parcialmente condensada) e gases não condensáveis (por exemplo, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>). (AHMAD et al., 2012; SULIMAN et al., 2016).

A remoção seletiva de diferentes elementos (C, H, O) em gases e outros compostos voláteis resulta na variação das razões O/C e H/C no *biochar*. (BREWER et al., 2012). A relação de O/C e H/C no *biochar* se correlaciona diretamente com a aromaticidade, biodegradabilidade e polaridade, que são propriedades muito importantes na capacidade de retenção de água. (CROMBIE et al., 2013). Observa-se que as razões elementares H/C e O/C diminuem com o aumento da temperatura no processo de pirólise. (LEE et al., 2013). A baixa relação H/C e O/C pode ser devida aos processos de desidratação, a descarboxilação associada ao aumento da aromaticidade com o grau de condensação do material. (FRANCIOSO et al., 2011; USMAN et al., 2015). Este resultado concorda com a formação de compostos mais aromáticos evidenciados pelos resultados obtidos por FTIR. A amostra AG apresentou a maior razão H/C, indicando a natureza hidrofílica deste material.

TABELA 9 – ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N, O E AS RAZÕES ATÔMICAS H/C, N/C E O/C) DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*

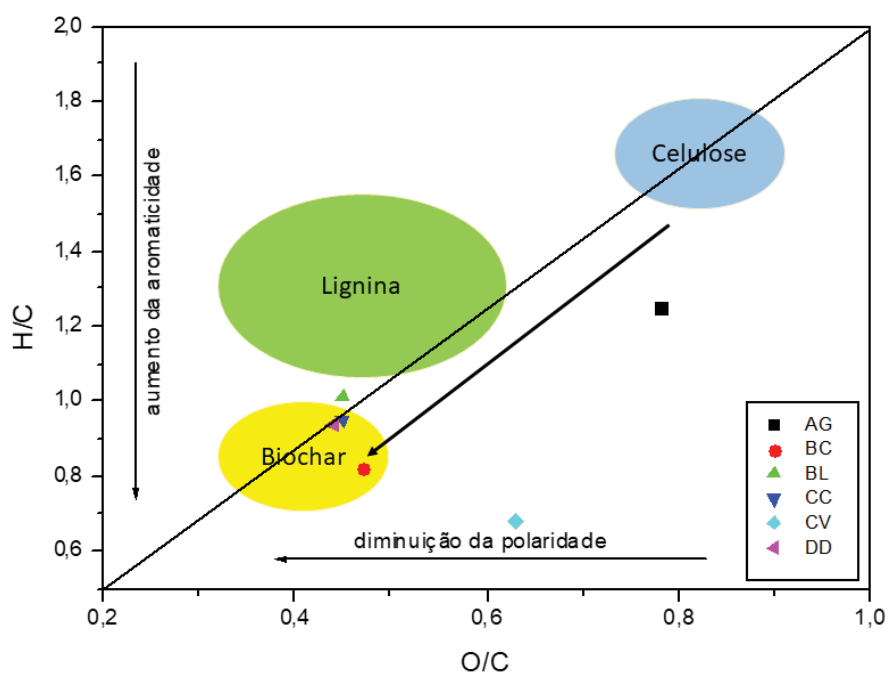
<i>Biochars</i>	%C	%H	%N	%O	H/C	N/C	O/C
<b>AG</b>	44.69 ± 0.83	4.70 ± 0.06	4.06 ± 1.03	46.57 ± 0.13	1.25	0,08	0,78
<b>BC</b>	58.55 ± 0.83	4.04 ± 0.29	0.87 ± 0.06	36.55 ± 0.60	0.82	0,01	0,47
<b>BL</b>	58.41 ± 1.43	4.96 ± 0.05	2.01 ± 0.08	34.63 ± 1.46	1.01	0,03	0,45
<b>CC</b>	59.02 ± 0.09	4.68 ± 0.05	1.25 ± 0.20	35.06 ± 0.06	0.95	0,02	0,45
<b>CV</b>	51.87 ± 0.16	2.95 ± 0.05	1.77 ± 0.00	43.42 ± 0.11	0.68	0,03	0,63
<b>DD</b>	59.71 ± 0.82	4.70 ± 0.03	0.88 ± 0.12	34.72 ± 0.67	0.94	0,01	0,44

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

O diagrama de Van Krevelen (FIGURA 35) é amplamente utilizado para entender a perda seletiva de elementos (durante reações de desidratação e carbonização) comparando as proporções atômicas de H/C e O/C.

FIGURA 35 – DIAGRAMA DE VAN-KREVELEN PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*.



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Para todos os *biochars* derivados de diferentes biomassas, as razões H/C e O/C diminuem devido à remoção dos átomos de H e O durante a pirólise. Isto ocorre

devido ao aumento correspondente na aromaticidade e no teor de carbono em conjunto (formação de anéis aromáticos, formando estruturas cristalinas de elevada estabilidade que se assemelham ao grafeno) que aumenta a estabilidade potencial do *biochar*. (WINDEATT et al., 2014). A amostra CV apresentou este perfil. Este resultado aponta a natureza hidrofóbica do material, o que foi consistente com os resultados apresentados por RMN (menor índice de hidrofilicidade). Sendo assim, esta amostra pode apresentar baixa afinidade com a água.

Wang & LIU (2017) observaram que os *biochars* produzidos a 350 °C obtiveram maiores razões H/C e O/C (apresentaram estruturas não condensadas) quando comparadas aos *biochar* produzidos a 550 °C, o que indica que as reações de desidratação e descarboxilação devem ter ocorrido. O mesmo comportamento foi observado por Zhao et al. (2017), Usman et al. (2015).

Com estes resultados pode-se concluir que a preservação de grupos oxigenados, principalmente na amostra AG é de suma importância pois mostra o possível caráter hidrofílico do material. Estes resultados estão consistentes com os observados por FTIR (maior quantidade de grupos oxigenados (-COOH e -OH)). Sendo assim, esta amostra pode apresentar uma alta afinidade com a água e melhorar a capacidade de retenção de água do solo.

#### 5.1.9 pH de superfície

A análise de pH do solo é uma propriedade muito importante tanto para o *biochar* quanto para o solo, pois afeta a solubilidade e a disponibilidade de nutrientes, a atividade microbiana e o número de cargas elétricas do solo. (ALMEIDA & ERNANI, 1996). É uma propriedade que é influenciada pelo aumento da temperatura de pirólise. A biomassa apresenta normalmente pH entre 5,0 e 7,5, sendo ligeiramente ácida ou levemente básica. (VASSILEV et al., 2010).

Durante o processo de pirólise, grupos funcionais de natureza ácida são formados, como: grupos carboxílicos, hidroxila. Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento no valor do pH, e o *biochar* se torna mais básico pois vai ocorrendo a perda destes grupos funcionais ácidos. Dessa maneira, um aumento no valor do pH é um resultado direto do crescente grau de carbonização. (LEHMANN & JOSEPH, 2009; AHMAD et al., 2012).

Os valores de pH para as amostras de *biochars* variaram entre 6,62 a 9,48 em solução aquosa e entre 6,10 a 7,53 em solução salina (TABELA 10), onde pode-se observar que os valores de pH dos *biochars* aumentaram durante o processo de pirólise.

TABELA 10 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* (pH EM ÁGUA; pH EM KCl E ÁREA  $\Delta$ pH).

<i>Biochars</i>	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	$\Delta$ pH
<b>AG</b>	9,48 $\pm$ 0,53	7,53 $\pm$ 0,56	-1,95 $\pm$ 0,03
<b>BC</b>	6,62 $\pm$ 0,45	6,75 $\pm$ 0,33	0,14 $\pm$ 0,12
<b>BL</b>	6,68 $\pm$ 0,05	6,04 $\pm$ 0,06	-0,64 $\pm$ 0,01
<b>CC</b>	8,24 $\pm$ 0,33	6,10 $\pm$ 0,14	-2,14 $\pm$ 0,18
<b>CV</b>	7,72 $\pm$ 0,05	6,72 $\pm$ 0,04	-1,00 $\pm$ 0,01
<b>DD</b>	7,87 $\pm$ 0,01	6,83 $\pm$ 0,05	-1,04 $\pm$ 0,04

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

De acordo com Carrier et al. (2012) os *biochars* são geralmente alcalinos com pH variando na faixa de 7.5 a 9.4. Estes resultados mostram um aumento da alcalinidade nestas amostras devido a maior concentração de grupos funcionais como cetonas, carbonatos, pirenos e cromenos, o que também foi evidenciado por FTIR. Além disso, observa-se um aumento da aromaticidade, diminuição da polaridade e diminuição de grupos funcionais (ácidos carboxílicos, fenóis e lactonas) em valores de pH mais elevado. (AL-WABEL et al., 2013).

As amostras AG e CC foram as que apresentaram os maiores valores de pH em solução aquosa. Já as amostras BC e BL são ligeiramente ácidas. Carrier et al. (2002) também obteve pH em água ligeiramente ácido para amostra de *biochar* proveniente de bagaço de cana.

Os valores de pH em H<sub>2</sub>O nas misturas solo + *biochars* variaram de 5,90 a 7,51 para o solo NEO1, sendo que do solo controle foi de 6,21, e de 5,86 a 7,16 para o solo NEO2, onde o do solo controle foi de 5,92. O pH em KCl variou na faixa de 4,88 a 6,54 para o solo NEO 1, e o solo controle pH de 4,94, e de 4,62 a 6,92 para o solo NEO2, sendo que do solo controle foi de 4,82 (TABELA 11).



TABELA 11 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS E SOLO + *BIOCHARS* (pH EM ÁGUA; pH EM KCl E ÁREA ΔpH).

Solo + <i>Biochar</i>	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	ΔpH
<b>Neossolo Quartzarênico 1 (NEO1)</b>			
<b>NEO1</b>	6,21 ± 0,3	4,94 ± 0,06	-1,27 ± 0,25
<b>NEO1AG</b>	7,17 ± 0,13	6,54 ± 0,06	-0,63 ± 0,07
<b>NEO1BC</b>	5,90 ± 0,08	4,88 ± 0,04	-1,02 ± 0,04
<b>NEO1BL</b>	6,82 ± 0,01	5,28 ± 0,04	-1,54 ± 0,03
<b>NEO1CC</b>	6,52 ± 0,15	4,98 ± 0,03	-1,54 ± 0,18
<b>NEO1CV</b>	6,91 ± 0,13	6,17 ± 0,06	-0,74 ± 0,08
<b>NEO1DD</b>	7,51 ± 0,04	5,73 ± 0,03	-1,78 ± 0,07
<b>Neossolo Quartzarênico 2 (NEO2)</b>			
<b>NEO2</b>	5,92 ± 0,13	4,82 ± 0,04	-1,10 ± 0,08
<b>NEO2AG</b>	7,16 ± 0,01	6,92 ± 0,05	-0,25 ± 0,06
<b>NEO2BC</b>	5,86 ± 0,04	4,62 ± 0,05	-1,25 ± 0,09
<b>NEO2BL</b>	6,79 ± 0,01	5,28 ± 0,06	-1,51 ± 0,07
<b>NEO2CC</b>	6,58 ± 0,01	5,11 ± 0,03	-1,47 ± 0,02
<b>NEO2CV</b>	6,74 ± 0,04	6,15 ± 0,01	-0,60 ± 0,04
<b>NEO2DD</b>	7,10 ± 0,11	5,65 ± 0,11	-1,45 ± 0,01

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Observa-se um aumento no pH do solo após a aplicação de *biochar* para os dois solos estudados, NEO1 e NEO2. Resultados semelhantes vem sendo reportados por diversos pesquisadores. (CARRIER et al., 2012; JIEN & WANG, 2013; GUL et al., 2015; DING et al., 2016). Isto ocorre devido ao pH alcalino do *biochar* (TABELA 11) que está relacionado com o aumento da temperatura durante o processo de pirólise e pelo tipo de biomassa. Outro motivo, seria a presença de grupos fenólicos, carboxílicos e hidroxilas carregados negativamente na superfície do *biochar*, que reduzem a concentração de íons H<sup>+</sup> na solução do solo aumentando o pH. (CHINTALA et al., 2014). Silicatos, carbonatos e bicarbonatos presentes no *biochar* também podem se ligar aos íons H<sup>+</sup> e, portanto, removê-los da solução do solo, aumentando assim o pH. Este efeito positivo da adição do *biochar* no solo é mais perceptível em solos ácidos, que possuem baixo teor de matéria orgânica do solo (MOS) (STEWART et al., 2013), como os solos arenosos deste estudo. Isto se deve ao fato de a MOS estar ligada a capacidade tamponante do pH do solo, o que acaba contribuindo para o aumento da CTC. (DUCEY et al., 2013; KÖGEL-KNABNER & AMELUNG, 2013).

Foi avaliado também a superfície de carga líquida ( $\Delta\text{pH}$ ) destes materiais. O  $\Delta\text{pH}$  fornece informações sobre o balanço de cargas elétricas do material, possibilitando avaliar a presença de cargas positivas ou negativas. Com relação as amostras de *biochar*, apenas a amostra BC não apresentou  $\Delta\text{pH}$  negativo. E todas as amostras de solos e as misturas apresentaram  $\Delta\text{pH}$  negativo. Isto significa que a presença de cargas negativas nestes materiais é superior à de cargas positivas, ou seja, estas amostras retêm mais cátions que ânions (BUENO, 2017). O pH dos *biochars* em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> apresentou-se mais baixo que o pH em água, o que pode indicar uma reserva de acidez em grupos funcionais trocáveis com KCl (sal neutro). (CARRIER et al., 2012).

Nesse sentido, Al-Wabel et al. (2013) encontraram  $\Delta\text{pH}$  negativa para o *biochar* de *conocarpus* obtidos a baixas temperaturas (350 °C) e Carrier et al. (2012) encontraram  $\Delta\text{pH}$  negativo para carvão de bagaço de cana produzido por pirólise a vácuo. Essa acidez pode ser atribuída a grupos carboxílicos e fenólicos, o que também foi observado neste trabalho pelas técnicas FTIR, EPR, RMN e análise elementar.

#### 5.1.10 Capacidade de troca catiônica (CTC)

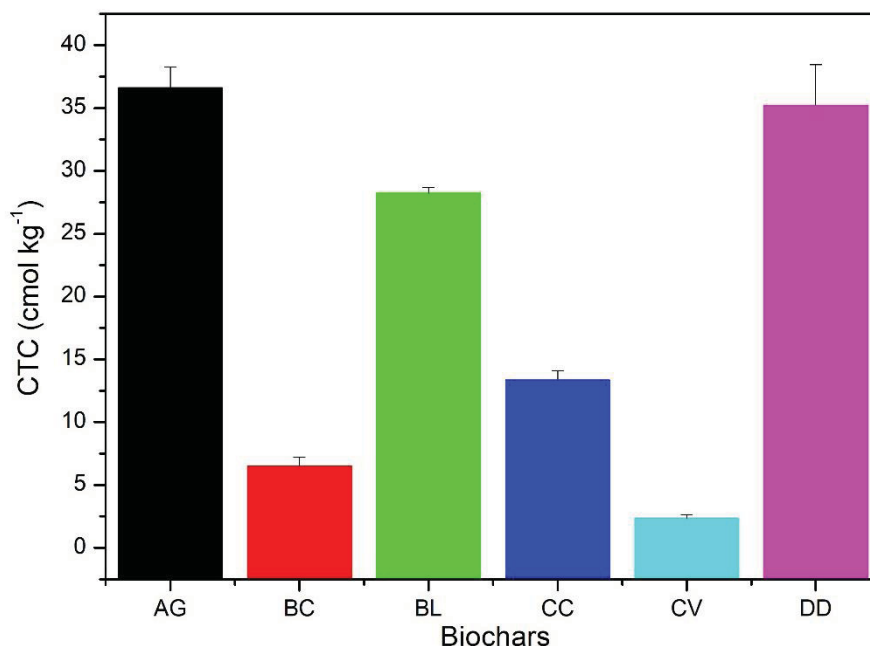
A capacidade de troca de cátions (CTC) é a quantidade de cátions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) que um material pode reter. A maioria dos nutrientes utilizados pelas plantas e micróbios são absorvidos na sua forma iônica, portanto descrevem a fertilidade do solo (resultado de cargas de superfície que atraem). (LEE et al., 2010; GAI et al., 2014).

Dessa maneira, a CTC depende da estrutura (grupos funcionais fornecendo cargas de superfície) e da área da superfície do *biochar* (torna as cargas superficiais mais acessíveis). (GUL et al., 2015).

Os valores de CTC variaram entre 2,33 a 36,6 cmol kg<sup>-1</sup> (FIGURA 36). A amostra que teve maior valor de CTC foi a amostra AG, amostra que também apresentou o maior valor de pH. Segundo Mukherjee et al. (2011) altos valores de pH resultarão em uma maior CTC. Assim sendo, a combinação de grupos funcionais na superfície carregada do *biochar*, a área superficial e o  $\Delta\text{pH}$  negativo, aumentam os valores da CTC dos *biochars*. Este tipo de resultado é encontrado geralmente para *biochars* produzidos por pirólise lenta, nos quais observa-se um aumento da

área superficial e alguns grupos funcionais oxigenados (especialmente ácidos carboxílicos) permanecem na estrutura. A falta de grupo funcionais oxigenados observados por RMN para a amostra CV e o menor índice de hidrofiliidade podem explicar o baixo valor da CTC.

FIGURA 36 – RESULTADOS DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIÖNS (CTC) PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*.



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

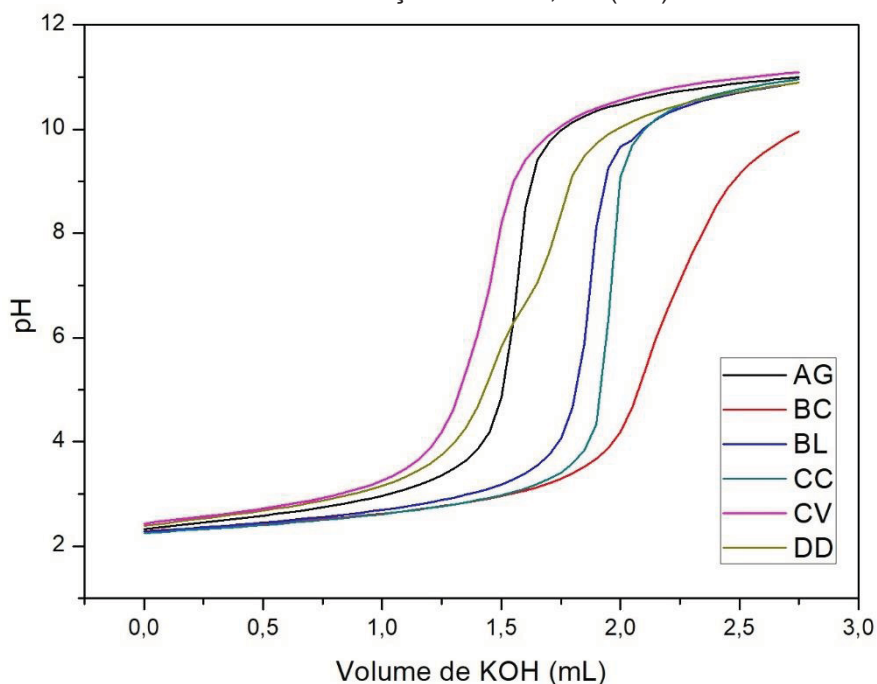
Os valores da CTC estão bem correlacionados com as relações O/C das amostras de *biochar*. Ou seja, quanto maior a relação O/C, maior o valor da CTC. Uma maior relação O/C em uma amostra de *biochar* pode indicar a presença de grupos de hidroxilas, carboxilatos e carbonilas, o que poderia contribuir para um maior valor de CTC para o *biochar*. A CTC de AG, BL e DD foi substancialmente maior que para as demais. (KEILUWEIT et al., 2010). Deste modo, valores altos de CTC pode ser atribuída a alta acidez superficial das amostras, e isto indica que estas amostras poderiam ser um meio de troca excelente para macro e micronutrientes, podendo assim aumentar a retenção de nutrientes e a capacidade de retenção de água dos solos do Nordeste brasileiro. (GLASER et al., 2002).

### 5.1.11 Titulação potenciométrica de grupos funcionais

Com a intenção de complementar a caracterização das amostras de *biochar*, foi realizado a titulação potenciométrica de grupos funcionais com o intuito de elucidar os possíveis grupos presentes na superfície dos *biochars*.

A oxidação de superfícies de *biochar* forma grupos funcionais ligados à superfície, compostos principalmente de oxigênio, hidrogênio e carbono. Esses grupos funcionais podem se relacionar com nutrientes e minerais, enquanto os anéis de carbono fundidos suportam reações redox e elétrons de transportadores ao redor da comunidade microbiana ligados a superfícies do *biochar*, aumentando potencialmente o metabolismo microbiano e o ciclo de nutrientes nos solos. (ALMEIDA et al., 2015). Os resultados obtidos para as amostras de *biochar* estão listados na TABELA 12 e as curvas de titulação são apresentadas na FIGURA 37.

FIGURA 37 – CURVAS DE TITULAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*, MEDIDOS A 25 °C E FORÇA IÔNICA 0,1 M (KCl).



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

As amostras de *biochars* apresentaram valores de pKa variando entre 3,74 a 11,40. Segundo Guillarduci et al. (2006) para materiais carbonosos o grupo funcional

carboxílico apresenta  $pK_a < 5$ , lactonas apresentam  $pK_a$  entre 6 e 8, e grupos fenólicos apresentam  $pK_a > 8$ . Assim sendo, os resultados da TABELA 12 mostram que apenas a amostra BC apresenta grupos ácidos como os ácidos carboxílicos. As demais amostras se caracterizam pela presença de grupos fenólicos e lactonas. Esses valores de  $pK_a$  podem estar relacionados a diversos grupos ácidos fracos formando ligações de hidrogênio que afetam seus valores de  $pK_a$  (ALMEIDA et al., 2015). Estes resultados estão consistentes com os resultados obtidos pelas análises anteriores, mostrando que grupos oxigenados permanecem na superfície do *biochar* e são típicos de materiais obtidos por pirólise lenta.

TABELA 12 – VALORES DE  $pK_a$  E mmol DE GRUPOS ORGÂNICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS*

<i>Biochar</i>	$pK_a$	mmol g <sup>-1</sup>	Total mmol g <sup>-1</sup>
AG	10,90 (10)	0,780 (2)	1,19
	6,32 (1)	0,406 (22)	
	11,06 (6)	0,051 (7)	
BC	9,23 (3)	0,024 (1)	0,09
	6,70 (2)	0,007 (5)	
	3,74 (3)	0,011 (1)	
BL	11,40 (4)	0,460 (7)	0,62
	9,45 (20)	0,160 (30)	
CC	10,61 (20)	0,204 (4)	0,20
CV	11,01 (1)	0,740 (5)	1,07
	5,76 (14)	0,330 (2)	
DD	10,93 (5)	0,978	0,98

\*O número em parênteses representa a variação das medidas na última casa decimal.

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

#### 5.1.12 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

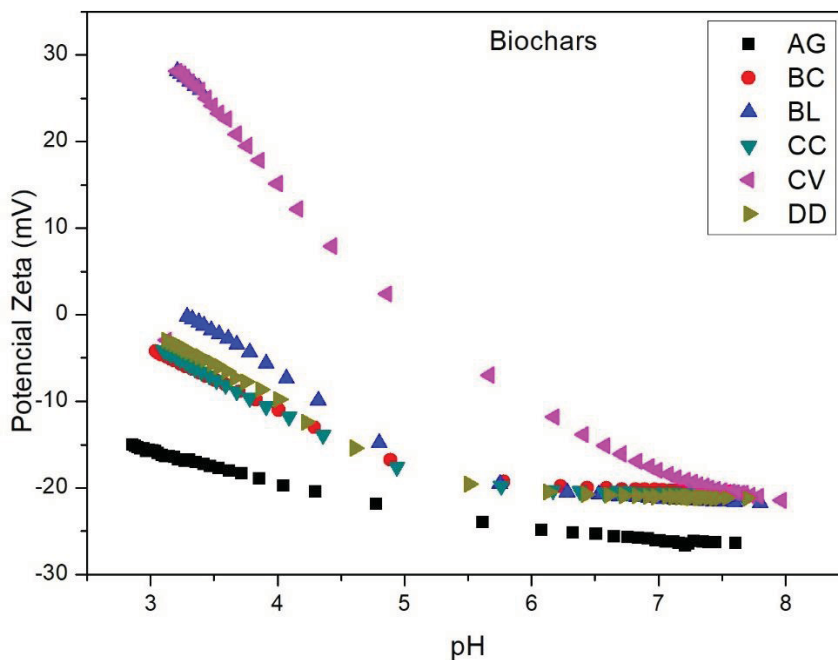
O potencial zeta ( $\zeta$ ) é o potencial na superfície no plano hidrodinâmico cisalhamento de uma partícula movendo-se sob um campo elétrico e é representativo da propriedade de carga superficial de uma partícula interagindo (repelindo ou atraindo) com outras partículas ou íons na suspensão circundante.

Os gráficos de potenciais zeta em função do pH para as amostras de *biochar* e solos estudadas são mostradas nas FIGURAS 38 e 39. Observa-se que a curva de potencial zeta cai abruptamente com o aumento do pH da solução eletrolítica para todas as amostras. Deste modo, menores valores de potenciais zeta foram detectados na faixa alcalina, provavelmente devido à adsorção de íons OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> nas

superfícies das amostras. No entanto, essas cargas negativas diminuíram em meio ácido, que podem ser associadas à redução da ionização dos grupos ácidos fracos, ou seja, indicando atração eletrostática de prótons apresentados na superfície do colóide. (HARRY et al., 2006; QIAN & CHEN, 2014). A presença de grupos carboxílicos dissociáveis é também responsável por este efeito, uma vez que é bem conhecido que a dissociação deste grupo ocorre geralmente em torno de pH 4. (SULIMAN et al., 2016).

Com exceção da amostra CV, todas as amostras de *biochar* mostraram potenciais zeta negativos em uma ampla gama de valores de pH, indicando a presença de cargas superficiais negativas. (MUKHERJEE et al., 2011). Na faixa de pH estudada, a amostra AG mostrou os potenciais zeta mais negativos. Este fenômeno demonstrou que as superfícies de *biochar* produzidos por pirólise lenta contêm grupos ácidos, assim como funcionalidades. (BISMARCK et al., 1999; QIAN & CHEN, 2014).

FIGURA 38 – GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHARS.



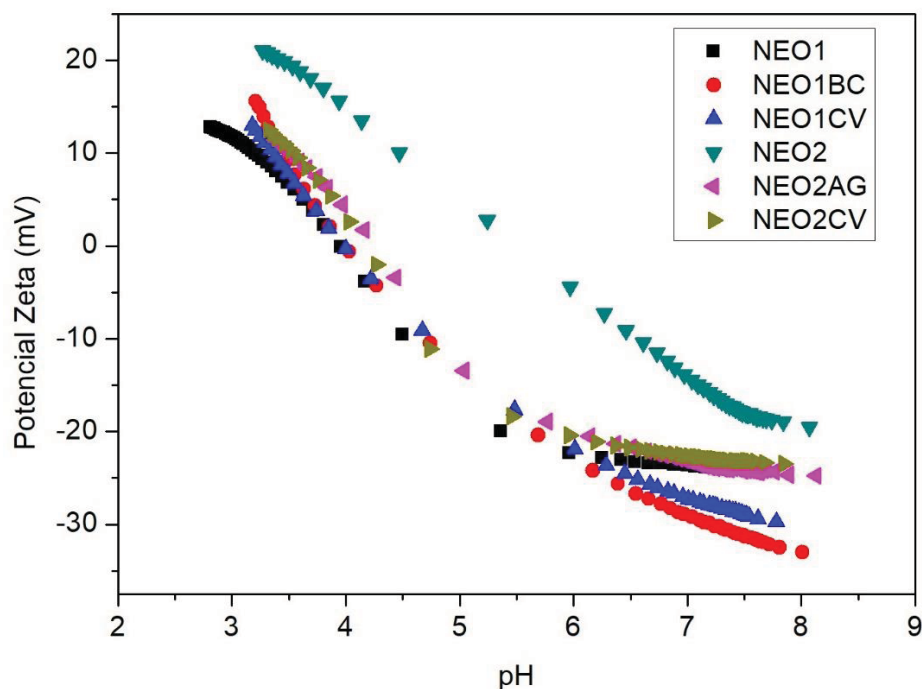
FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Na FIGURA 39 também é possível observar este tipo de comportamento para o solo NEO1. Este solo apresenta menor potencial zeta quando comparado ao

solo NEO2, devido a maior quantidade de argila e carbono na sua composição. Observa-se que quando o *biochar* foi adicionado ao solo houve uma diminuição no potencial zeta, principalmente para a amostra NEO2. Estes resultados se comunicam com os obtidos anteriormente pelas análises de FTIR, EPR, RMN, análise elementar, pH e CTC, que se justifica pelo fato do *biochar* apresentar pH básico e a presença de grupos oxigenados como, fenólicos, carboxílicos e hidroxilas, carregados negativamente na superfície do *biochar*, reduzem a concentração de íons  $H^+$  na solução do solo. Isto faz com que o pH das misturas aumente e se observe valores positivos de potencial zeta.

FIGURA 39 – GRÁFICO DE POTENCIAL ZETA X pH PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS E MISTURAS.



FONTE: A autora.

LEGENDA: NEO1= neossolos quartzarênico 1; NEO1BC= neossolo quartzarênico 1 + *biochar* de bagaço de cana; NEO1CV= neossolo quartzarênico 1 + finos de carvão vegetal; NEO2= neossolo quartzarênico 2; NEO2AG= neossolo quartzarênico 2 + *biochar* de plantas de aguapé; NEO2CV= neossolo quartzarênico 2 + finos de carvão vegetal.

Um parâmetro importante usado para caracterizar o comportamento eletrocinético de uma interface sólido-líquido é o ponto isoelétrico (IEP). O IEP é o pH da solução de equilíbrio no qual o potencial zeta é zero. A partir das curvas das amostras de *biochar* pode-se observar que somente as amostras CV e BL apresentaram valores de IEP, sendo 4,7 e 3,3, respectivamente. Para as demais



amostras o valor do IEP não é mensurável com precisão e seria necessário fazer uma extrapolação. Isso ocorre porque a concentração de prótons da solução eletrolítica é muito baixa e o aumento da concentração de prótons causa uma diminuição no potencial zeta. Harry et al. (2006) obtiveram seus valores de IEP por extrapolação para suas amostras de carvão ativo e obtiveram um valor de 1,15.

A amostra CV mostrou o IEP mais alto, provavelmente devido à baixa quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície, como evidenciado pela análise elementar, RMN, CTC e pH. Além disso, o menor valor do IEP da amostra BL e das demais amostras de *biochar* que não foram alcançados na faixa de pH estudado (sugerindo valores menores que 3), pode ser atribuído a presença de grupos funcionais mais ácidos, principalmente para a amostra AG. (LI et al., 2003; HUANG & SU, 2010). Este mesmo comportamento pode ser explicado para os valores de IEP dos solos e misturas.

Para todas as misturas de *biochar* e solo, o IEP foi 4,0. As amostras de solo (sem *biochar*) apresentaram valores de IEP de 4 (NEO1) e 5,1 (NEO2). Quando o *biochar* foi adicionada ao solo, os ácidos orgânicos das estruturas químicas do *biochar* foram adsorvidos pelos coloides minerais em suspensão, providos do solo, causando um aumento das cargas negativas e redução do IEP.

Estes resultados de potenciais zeta e valores de IEP estão de acordo com os obtidos por (MUKHERJEE et al., 2011; QIAN & CHEN, 2014; SULIMAN et al., 2016). Mukherjee et al. (2011) obtiveram potencial zeta negativo para *biochars* (produzidos a 450 e 600 °C) proveniente de palha, pinheiro e grama, além de IEP no valor entre 2-3. Qian & Chen (2014) observaram a presença de cargas negativas na superfície do *biochar* proveniente de palha de arroz e produzidos a 350 °C. E obtiveram um valor de IEP de 3. Já Suliman et al. (2016) observaram para as amostras de algodão americano e para uma espécie de conífera nativa (produzidas em seis diferentes temperaturas, que variaram de 623 a 873 K) que todos os potenciais zetas diminuíram com o aumento do pH. Além disso, observou-se que o potencial zeta aumentou com a temperatura de pirólise, devido a remoção de grupos funcionais oxigenados na superfície dos *biochars*.

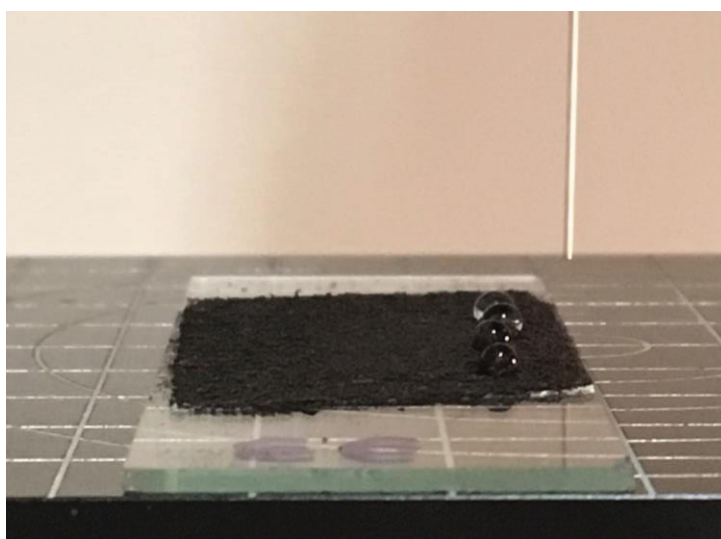
Pode-se concluir que na pirólise lenta alguns grupos funcionais ácidos são mantidos na superfície do *biochar*. A presença de cargas negativas provenientes destes grupos é um mecanismo primário pelo qual os nutrientes catiônicos são adsorvidos e retidos pelo *biochar*, podendo melhorar a fertilidade do solo. (GLASER

et al., 2002; LEHMANN et al., 2006). Assim, parece que esses *biochars* têm características de superfície para aplicação como emenda agrícola, para sorção de nutrientes e metais catiônicos e para melhorar a capacidade de retenção de água dos solos.

#### 5.1.13 Medições de ângulo de contato ( $\theta$ )

A técnica de determinação do ângulo de contato ( $\theta$ ) permite verificar a interação molecular entre sólidos e líquidos em contato direto na interface entre eles, quantificando as forças coesivas do líquido e as forças adesivas entre o sólido e o líquido. (BACHMANN et al., 2006). A FIGURA 40 mostra como foi feita a análise para as amostras de *biochars*.

FIGURA 40 – IMAGEM DA ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO PARA A AMOSTRA DE *BIOCHAR* CC.



FONTE: A autora.

O *biochar* apresenta uma superfície heterogênea, não são planas (por estarem na forma particulada), portanto, os ângulos de contato da direita e da esquerda da gota são na maioria das vezes diferentes, mas com erros menores que 5%, sendo que este ângulo foi determinado como aparente. Entretanto, afim de fornecer uma maior confiabilidade dos experimentos, foram os mesmos com 5 gotas.

Os valores dos ângulos de contato aparente indicam se o líquido espalha ou molha, ou se apresenta pouca molhabilidade, ou seja, se a superfície do material é

hidrofílica ou hidrofóbica. Superfícies hidrofílicas apresentam ângulos de contato inferiores a 90° e geram pressões capilares positivas, o que favorece a captação de água nos poros. Na superfície hidrofóbica acontece o inverso, apresentam ângulo de contato maior que 90° e as pressões capilares impedem a entrada de água nos poros. (SILVERSTEIN, 1993; GRAY et al., 2014).

Os valores de ângulo de contato para as amostras de *biochars* e de solo utilizando dois solventes de polaridades diferentes (água e diiodometano) são mostrados na TABELA 13.

TABELA 13 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO ( $\theta$ ) FORMADOS POR GOTAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS (H<sub>2</sub>O E DIIDOMETANO) E COMPONENTES POLARES E DISPERSIVOS DE ENERGIA SUPERFICIAL EM DIFERENTES AMOSTRAS DE *BIOCHARS* E SOLOS.

<i>Biochar</i>	$\theta$ (°)		Método OWRK		
	H <sub>2</sub> O	Diiodometano	ES (mJ/m <sup>2</sup> )	Dispersivo (mJ/m <sup>2</sup> )	Polar (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>AG</b>	123.5 ± 13.4	19.4 ± 2.2	64.3	58.2	6.1
<b>BC</b>	132.4 ± 7.0	18.3 ± 4.0	71.1	60.9	10.2
<b>BL</b>	130.5 ± 1.9	19.3 ± 2.6	69.3	60.1	9.2
<b>CC</b>	114.2 ± 1.0	9.5 ± 2.1	61.3	58.2	3.1
<b>CV</b>	110.6 ± 8.8	9.0 ± 1.5	59.2	57.2	2.0
<b>DD</b>	90.6 ± 9.1	18.8 ± 2.8	48.9	48.5	0.4
<b>NEO1</b>	56.9 ± 5.0	17.2 ± 2.4	54.3	39.7	14.6
<b>NEO2</b>	59.0 ± 3.7	12.2 ± 2.7	54.2	41.3	12.9

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal, DD= Cachos de dendê, NEO1= Neossolo quartzarênico 1 e NEO2= Neossolo quartzarênico 2.

As amostras de solo NEO1 e NEO2 quando molhadas com água, formaram um ângulo de contato inferior a 90 °. Todas as superfícies dos *biochars* não apresentaram boa interação com o líquido polar (água), formando um ângulo de contato superior a 90 °. Isto pode ser justificado pelo fato do trabalho de adesão ( $W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l (1 + \cos\theta)$ ), entre o líquido e a superfície, serem muito mais baixos do que o trabalho de coesão entre as amostras líquidas ( $(W_c = 2\gamma_l)$ ). A amostra BC apresentou-se mais hidrofóbica quando comparada as demais amostras, pois apresentou o maior ângulo de contato em água (132,4°), indicando

uma superfície menos molhável. Isso se correlaciona com os dados obtidos por FTIR, onde esta amostra apresenta bandas de grupamentos fenólicos e pela não determinação de grupos ácidos por titulação potenciométrica para essa amostra, conferindo caráter hidrofóbico. O oposto ocorreu com líquido altamente dispersivo (não polar), diiodometano. A TABELA 13 mostra que as amostras CC e CV, na presença de diiodometano, apresentam os valores mais baixos da medida do ângulo de contato, 9,5° e 9,0°, respectivamente.

A medição do ângulo de contato de um líquido em uma superfície é comumente usada para calcular sua energia superficial. Quando um líquido entra em contato com um sólido, as forças que ocorrem entram em equilíbrio. Como a energia superficial dos líquidos de teste (água e diiodometano) utilizados neste trabalho é conhecida, a energia superficial do sólido pode ser calculada. Assim, a teoria de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) descreve os componentes polares e não-polares da energia superficial, conforme especificado pela equação (6). Ele correlaciona o ângulo de contato entre um líquido (L) e uma superfície sólida (S) com suas energias superficiais correspondentes (p = polar, d = dispersivo). (OWENS & WENDT, 1969; KAELEBLE, 1970).

Todas as amostras apresentaram valores elevados de componentes dispersivos, variando entre 39,7 e 60,9 mJ/m<sup>2</sup>. Os valores dos componentes polares destes materiais foram relativamente baixos para os *biochars* (variando de 0,4 a 10,2 mJ/m<sup>2</sup>) quando comparados aos solos (14,6 mJ/m<sup>2</sup> para NEO1 e 12,9 mJ/m<sup>2</sup> para NEO2). As amostras que apresentaram os valores mais altos de ES e componente polar foram para as amostras BC, BL e AG.

Por fim, as análises de ângulo de contato mostraram que os *biochars* apresentam natureza hidrofóbica. Segundo Petter & Madari (2012), carvões são compostos pouco reativos, hidrofóbicos, que podem ser considerados praticamente insolúveis em qualquer faixa de pH. Portanto as propriedades que conferem reatividade a estes materiais são a porosidade e a área superficial específica.

## 5.2 EXPERIMENTO DE ENVELHECIMENTO E CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA “WATER HOLDING CAPACITY” (WHC)

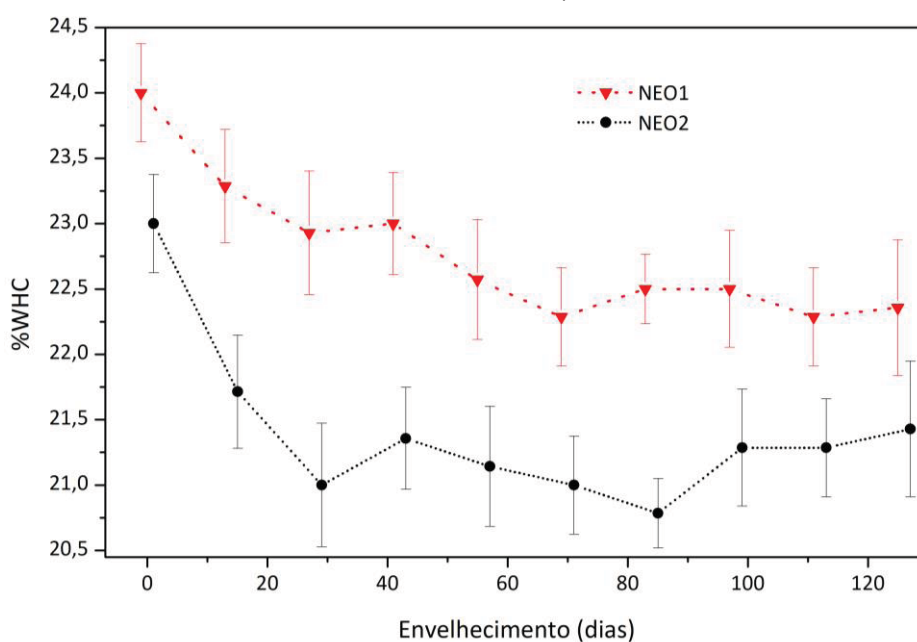
A WHC é afetada pela textura, estrutura do solo e pela porosidade. Solos arenosos, como os encontrados na região do semiárido nordestino, são pobres em

nutrientes e retêm pouca água, pois seu grande espaço poroso permite a drenagem livre da água nos solos.

Portanto, para tentar melhorar a WHC destes solos foi feito um experimento em laboratório onde adicionou-se *biochar* (provenientes de diferentes biomassas) a uma taxa de 5% em dois solos da região Nordeste, NEO1 e NEO2. Este experimento foi avaliado por um período de 130 dias onde se manteve estável.

Na FIGURA 41 pode-se observar a evolução da WHC dos solos NEO1 e NEO2 durante o período experimental considerando a média de todos os tratamentos (SOLO + *BIOCHAR*) E CONTROLE).

FIGURA 41 – EVOLUÇÃO DA WHC DOS SOLOS NEO1 E NEO2 DURANTE O PERÍODO EXPERIMENTAL (WHC MÉDIO DE TODOS OS TRATAMENTOS (SOLO + *BIOCHAR*) E CONTROLE).

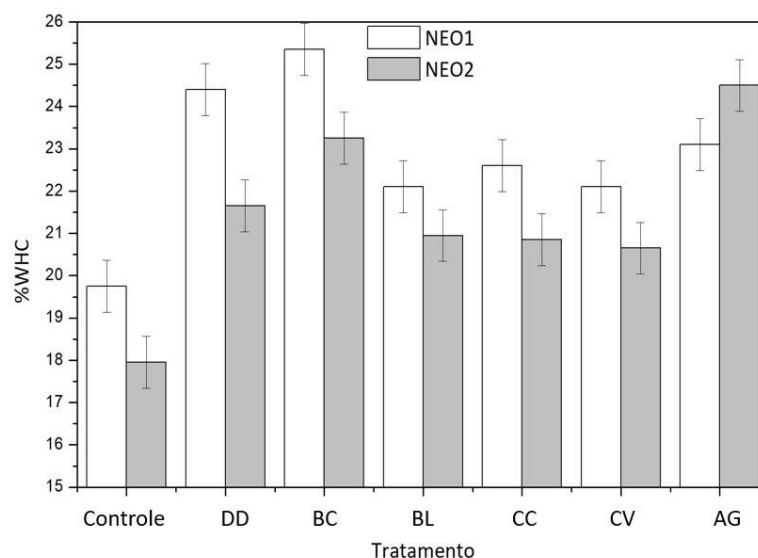


FONTE: A autora.

Observa-se que o WHC diminuiu durante o período experimental, para ambos os solos, apresentando queda rápida no primeiro mês, seguido de valores praticamente constantes. Este fato pode ser atribuído à decomposição da matéria orgânica nativa durante o experimento, pois a mesma tendência foi observada para o tratamento controle (sem *biochar*). A curva mais lisa foi obtida para o solo NEO1 (FIGURA 41), provavelmente devido ao seu maior teor de argila, o que proporcionou uma melhor proteção da matéria orgânica nativa.

Avaliando a interação solo x *biochar* (usando a média de todas as medidas repetidas) observou-se que, para a maioria dos tratamentos, o WHC do solo NEO2 foi significativamente menor que para o solo NEO1 (FIGURA 42).

FIGURA 42 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES *BIOCHARS* AOS SOLOS NEO1 E NEO2, EM FUNÇÃO DO SOLO E *BIOCHAR*. AS BARRAS VERTICAIS INDICAM INTERVALOS DE CONFIANÇA DE 0,95.



FONTE: A autora.

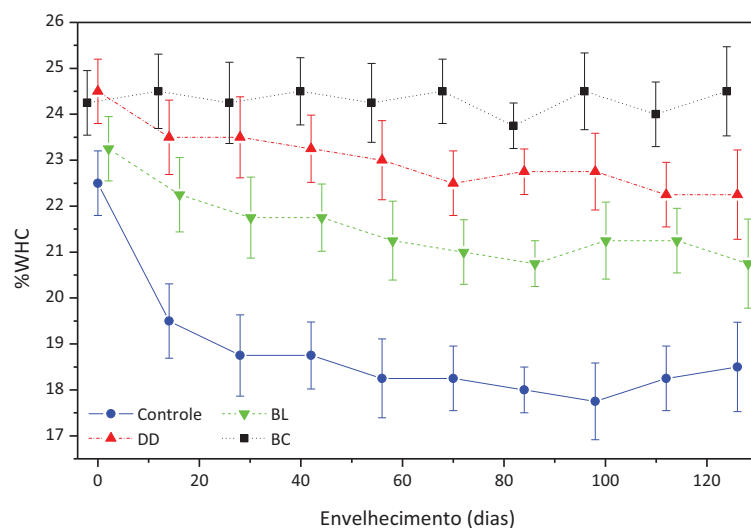
LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

As exceções foram para a amostra BC e AG, que apresentaram valores semelhantes para os dois solos. Os maiores valores de WHC para NEO1 podem ser explicados pelo seu maior teor de argila ( $120 \text{ g kg}^{-1}$ , contra  $80 \text{ g kg}^{-1}$  para NEO2). Além disso, todos os *biochars* aumentaram a WHC de ambos os solos, com o maior efeito para AG em NEO2, seguido de BC em ambos os solos e DD em NEO1 (FIGURA 41). As outras amostras de *biochar* também aumentaram o WHC, em comparação com os controles correspondentes, embora as diferenças entre esses diferentes *biochars* (BL, CC e CV) não foram estatisticamente significativas. O melhor desempenho de AG, BC e DD podem ser explicados pela sua maior hidrofilicidade, e pela presença de grupos funcionais oxigenados, conforme foi observado neste trabalho pelas técnicas FTIR, EPR, RMN e análise elementar, pH, titulação potenciométrica e potencial zeta.

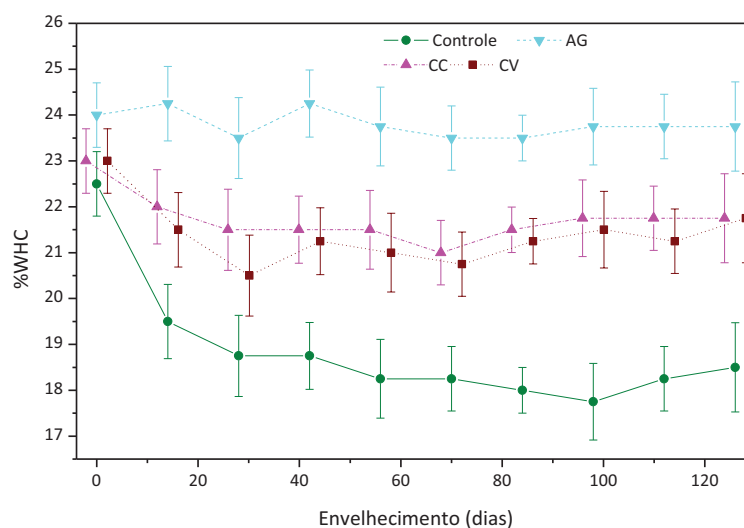
Embora a adição de *biochar* atenuasse a diminuição do WHC durante o período experimental (FIGURAS 43a e 43b), a eventual deterioração dos *biochars*

não pode ser excluída, devido ao baixo grau de carbonização (e, portanto, relativamente elevada labilidade), como evidenciado pelas análises de RMN  $^{13}\text{C}$ . (RITTTL et al., 2015).

FIGURA 43 – CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES *BIOCHARS* AOS SOLOS NEO1 E NEO2 DO NORDESTE DO BRASIL, EM FUNÇÃO DO *BIOCHAR* E DO PERÍODO DE ENVELHECIMENTO (WHC MÉDIO DOS SOLOS NEO1 E NEO2).



(a)



(b)

FONTE: A autora.

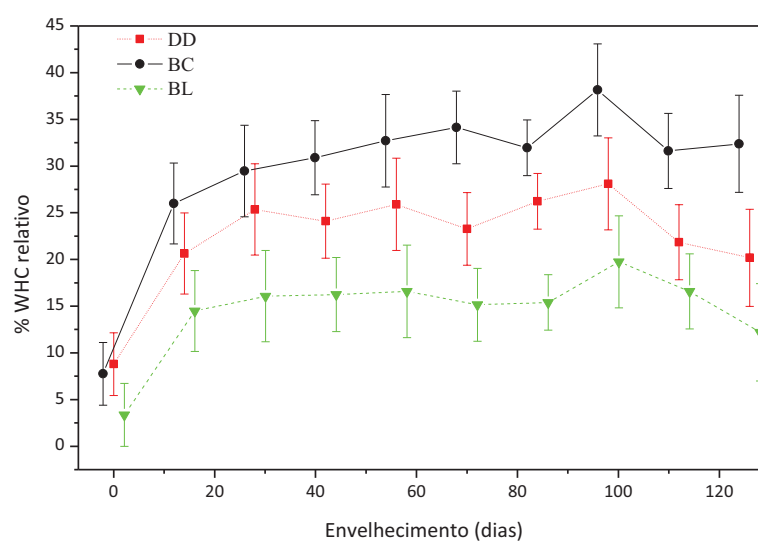
LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

A atenuação foi mais evidente quando se usou as contribuições relativas dos *biochars* aos aumentos de WHC, expressos em porcentagens (FIGURAS 44a e

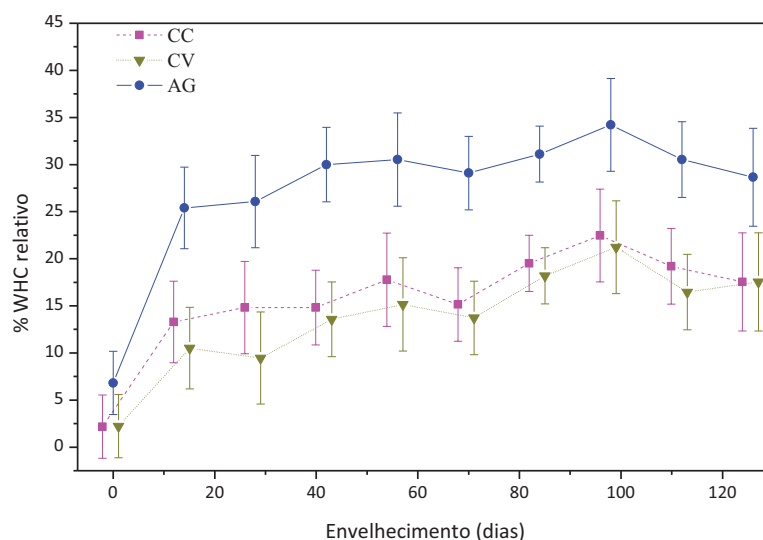


44b). As contribuições aumentaram até um máximo de aproximadamente 100 dias, seguido de uma tendência geral de diminuição, provavelmente devido a uma decomposição preferencial da matéria orgânica nativa durante o primeiro período.

FIGURA 44 – AUMENTO RELATIVO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WHC) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES *BIOCHARS* AOS SOLOS NEO1 E NEO2 DO NORDESTE DO BRASIL, EM FUNÇÃO DO *BIOCHAR* E DO PERÍODO DE ENVELHECIMENTO (WHC MÉDIO DOS SOLOS NEO1 E NEO2). AS BARRAS VERTICAIS INDICAM INTERVALOS DE CONFIANÇA DE 0,95.



(a)



(b)

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

De modo geral, foi possível identificar dois grupos de *biochar*, um com efeitos mais proeminentes e estáveis (AG e BC) e outro com um aumento mais lento no WHC (CC, CV e DD). O *biochar* BL mostrou inicialmente um efeito acentuado, como o do primeiro grupo, porém este efeito estabilizou-se após 28 dias, com uma tendência a diminuir após aproximadamente 100 dias, tornando-se igual ao segundo grupo.

Esses agrupamentos podem estar associados à hidrofiliidade das amostras, com o primeiro grupo a exibir os maiores índices de hidrofiliidade (0,58 e 0,53 para BC e AG, respectivamente) do que o segundo grupo (0,27, 0,50 e 0,49 para CV, CC e BL, respectivamente). Assim, a capacidade de aumentar o WHC pode estar relacionada à estrutura da amostra determinada por RMN <sup>13</sup>C. A amostra DD, por sua vez, apresentou o maior índice de hidrofiliidade (0,84) e o maior conteúdo de celulose. Este *biochar* foi, portanto, muito hidrofílico, mas foi menos estável do que os outros *biochars* devido a uma alta concentração de compostos lábeis residuais derivados de seu precursor.

Nossos resultados são consistentes com os de alguns estudos anteriores que indicaram que a WHC no solo é significativamente aumentada com adição de *biochar*. (BIBAR, 2014; GLAB et al., 2016; SULIMAN et al., 2016; IGALAVITHANA et al., 2017; SULIMAN et al., 2017; YU et al., 2017; WEBER; QUICKER, 2018).

É importante ressaltar que, devido à labilidade dos compostos hidrofílicos presentes, especialmente a celulose, o efeito sobre o WHC pode ser transitório, de modo que seria necessárias aplicações constantes do *biochar*, pelo menos por um período a ser determinado. Esta possibilidade teria de ser confirmada com estudos de campo realizados a médio e a longo prazo. É improvável que houve proteção física de compostos lábeis dentro da estrutura porosa do *biochar*, como observados pelo MEV, porque os grupos hidrofílicos foram acessíveis à água (caso contrário, eles não teriam contribuído para a melhora na WHC).

Segundo Weber & Quicker (2018), a WHC pode ser influenciada por dois processos que ocorrem durante a pirólise: a diminuição de grupos funcionais, pois altera a afinidade do material com a água; e o aumento da porosidade altera a quantidade de água que pode ser adsorvida.

Estudos afirmam que o *biochar* é um material hidrofóbico (PETTER & MADARI, 2012) devido à predominância de alguns grupos funcionais que repelem a água. Isto foi observado pela análise de ângulo de contato, onde o *biochar* interagiu

melhor com o líquido apolar do que com a água. Entretanto, a composição heterogênea dos *biochars* faz com que sua superfície possa apresentar propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas ou básicas, o que provoca reações diferentes quando adicionados ao solo. Mesmo assim, o *biochar* é bastante citado como um material que tem a capacidade de melhorar a retenção de água no solo devido à sua alta porosidade e elevada área superficial. (LEHMANN & JOSEPH, 2009; PETTER & MADARI, 2012).

A condição de pirólise é um parâmetro muito importante na retenção de água. Portanto, a pirólise lenta além de proporcionar maiores rendimentos de *biochar*, ela mantém alguns grupos funcionais ácidos na superfície do material. (HOSSAIN et al., 2011; STEWART et al., 2013). É importante lembrar que o *biochar* não se torna hidrofílico em temperaturas elevadas, porque nenhum grupo funcional polar é formado. Apenas se torna menos hidrofóbico devido à ausência de funcionalidades não polares.

Temperaturas mais elevadas no processo de pirólise resultam em carvões mais hidrofóbicos, porque os grupos funcionais de superfície mais polar são removidos e a aromaticidade é aumentada. Superfícies hidrofóbicas podem impedir a entrada de água na estrutura porosa do carvão. (FANG et al., 2014; GRAY et al., 2014). Isto pode ser observado para a amostra CV, provenientes de carvoarias (800°C), onde pode-se observar a falta de grupos funcionais oxigenados na superfície, seu menor índice de hidrofiliidade (observados por RMN), menor razão O/C (análise elementar), menor CTC, o que refletiu numa menor WHC.

Chun et al., (2004) realizaram experimentos sobre a absorção de água em *biochars*. Eles observaram que uma temperatura mais elevada leva a uma menor absorção de água na superfície interna dos *biochars*.

A WHC depende, portanto, da porosidade e interconectividade dos poros. (KINNEY et al., 2012). A pirólise da biomassa leva a formação de poros e aumento da área superficial nos *biochars*. Isto foi confirmado pelas imagens de MEV e área superficial específica, onde observou-se que a amostra AG, BL e DD obtiveram as maiores ASE, o que levou a uma maior WHC.

A CTC é uma medida indireta da capacidade dos solos em reter água e nutrientes. (DING et al., 2016). A amostra que apresentou o maior valor de CTC foi a AG, o que pode ser atribuída ao aumento da área superficial e a presença de grupos

carboxílicos (observados por FTIR, RMN), isto levou a um aumento na WHC dos dois solos.

Pode-se observar pela análise de potencial zeta a presença de cargas negativas provenientes de grupos ácidos, observados para todas amostras de *biochars*, e mais evidente para a amostra AG. É através destes grupos que os nutrientes catiônicos são adsorvidos e retidos pelo *biochar*, e pode levar a uma melhor capacidade de retenção de água. (GLASER et al. 2002; LEHMMAN et al. 2006).

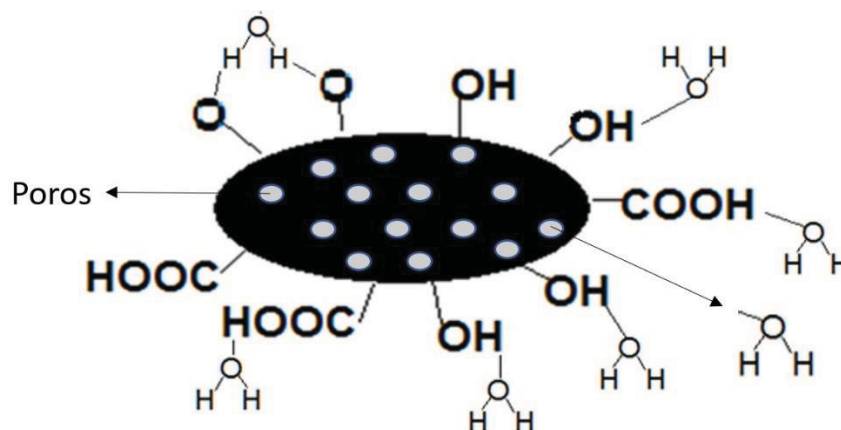
O solo NEO1 possui maior WHC porque ele possui uma maior quantidade de argila e carbono na sua composição. Estes resultados sugerem que, apesar do efeito de porosidade na retenção de água (observados pelo MEV e BET), o potencial  $\zeta$  poderia estar associado à presença de cargas negativas pelas quais os contra-íons catiônicos hidratados foram absorvidos e retidos na superfície do *biochar* ou do solo. Este processo deve ser útil para melhorar a fertilidade dos solos modificados com amostras de *biochar*, indicando características de superfície favoráveis para aplicações agrícolas.

Com base em todos os resultados apresentados a porosidade e a área superficial, aparentemente são fatores de primeira ordem de relação direta com a retenção de água no solo. As três amostras relacionadas a esses parâmetros são BL, AG e DD. No entanto, os aspectos secundários também devem ser levados em conta. O potencial zeta, como observado para a amostra AG, também é um parâmetro significativo, pois apresentou o potencial zeta mais negativo, indicando a presença de cargas negativas na superfície da amostra. A amostra AG também apresenta a ASE e CTC mais elevados, sugerindo algum efeito sinérgico com porosidade e área superficial. A energia de superfície sólida e seus componentes polares e dispersivos também podem estar associados à retenção de água, uma vez que amostras de BC, BL e AG apresentaram a energia de superfície (ES) mais significativa e os componentes polares mais altos, em comparação com outras amostras de *biochar* e de acordo com os resultados apresentados na FIGURA 42, são as amostras com maior WHC.

Por fim, sugere-se também que a preservação de grupos funcionais oxigenados como, ácidos carboxílicos, fenóis, cetonas, etc., mantidos por pirólise lenta possa ser um mecanismo para melhora a WHC destes solos através de ligações de hidrogênio entre os grupos presentes na superfície do *biochar* e a H<sub>2</sub>O

(FIGURA 45). Deste modo, espera-se que a periferia funcionalizada presente no *biochar* possa atuar como condicionador de solo, reter água, íons metálicos nutrientes, tóxicos ou não, e agrotóxicos.

FIGURA 45 – INTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA DO *BIOCHAR* COM MOLÉCULAS DE ÁGUA.



FONTE: A autora.

O aumento da retenção de água desses solos de regiões secas do Nordeste do Brasil, após a mistura com *biochar*, é de extrema importância. A maior quantidade de água retida no solo implica na redução do estresse hídrico de culturas e melhoria no potencial na produtividade das culturas. O uso de *biochars* poderia ajudar a reter a água durante os períodos de precipitação, subsequentemente liberando a água mais lentamente durante os períodos de seca (como simulado aqui por secagem periódica a 60 °C), que se estende, por conseguinte, o tempo durante o qual o solo pode ser usado para fins agrícolas.

### 5.3 COMPLEXAÇÃO DOS *BIOCHARS* COM OS ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ E $\text{VO}^{2+}$

A adição de *biochar* ao solo também tem sido sugerida para diminuir a toxicidade de metais em solos contaminados e aumentar a retenção de nutrientes em agroecossistemas. As relações entre a absorção de íons de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e as propriedades do *biochar* (CTC, área superficial específica e aromaticidade), indicam que a sorção é largamente determinada pela complexação com matéria orgânica (BORCHARD et al., 2012). *Biochar* com elevada CTC permite maior sorção de íons

metálicos para suas superfícies. (BEESLEY et al., 2011). Portanto, o objetivo destas análises foi detectar diferenças sutis nos sítios de ligação formados através de sonda metálicas ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ ) de diferentes durezas de Pearson. A escolha destes íons para estes estudos foi devida eles serem excelentes sondas paramagnéticas e que apresentam propriedade de acidez de Pearson, sendo que o  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta uma acidez intermediária e o  $\text{VO}^{2+}$  é um ácido duro. (PEARSON, 1963).

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  é coordenado normalmente a seis ligantes, apresentando simetria octaédrica distorcida com duas ligações axiais mais alongadas que as demais equatoriais, e um elétron desemparelhado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ , sendo considerado um sistema  $d^9$ . O cobre possui dois isótopos,  $^{63}\text{Cu}$  e  $^{65}\text{Cu}$ , sendo que os dois possuem o mesmo valor do número quântico nuclear de spin ( $I=3/2$ ). Deste modo, é esperado que apresente um quarteto de linhas ( $2I+1$ ), para ambos. Na análise de EPR é difícil distinguir os dois isótopos por apresentarem momentos magnéticos semelhantes, o que causa alargamento das linhas do quarteto no espectro paralelo. (REZENDE, 2013).

O íon  $\text{VO}^{2+}$  é um ácido duro de Pearson e tende a formar complexos com bases duras, como o átomo de oxigênio como coordenante. Ele é considerado um sistema  $d^1$ , apresenta um elétron desemparelhado no orbital  $d_{xy}$ , momento magnético nuclear de  $I=7/2$ . Apresenta estrutura hiperfina com 8 linhas ( $2I+1$ ) em espectro isotópico e de 16 linhas (8 paralelas e 8 perpendiculares) em estrutura axial e 24 linhas em estrutura rômica. (REZENDE, 2013).

Segundo a teoria de Pearson, ácidos duros como o íon vanádio ( $\text{VO}^{2+}$ ) se ligam a bases duras ou pouco polarizáveis como os grupos fenolatos ou carboxilatos. Ácidos de dureza intermediária, como o  $\text{Cu}^{2+}$ , preferem ligar-se a grupos ligantes mais suaves ou mais polarizáveis. Desta maneira, a técnica de EPR, FTIR e a presença dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$  podem determinar as diferenças nos sítios de ligações dos íons metálicos. (STAINSACK et al., 2003).

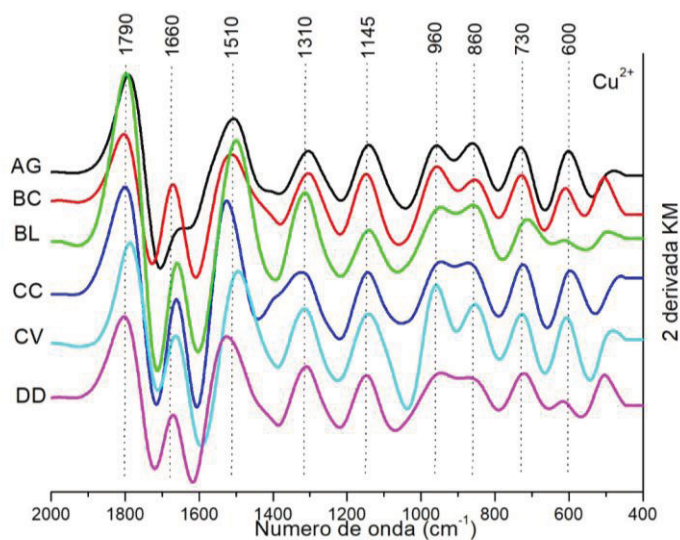
Este estudo é de extrema importância para prever a presença de grupos complexantes com diferentes íons metálicos nutrientes ou tóxicos para as plantas. Este processo é semelhante ao que acontece nos processos de estruturação dos solos, pois ocorre a interação da matéria orgânica com argilas e óxidos metálicos (constituídos por íons duros  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ).



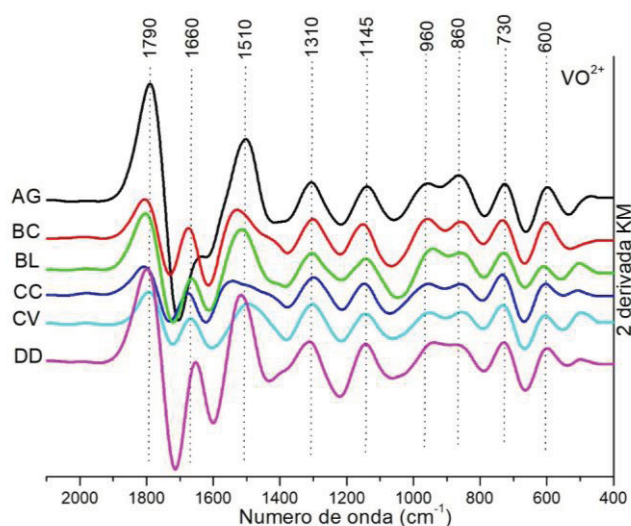
### 5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A região espectral de FTIR que apresentou grau de modificação durante a reação de complexação foi entre 2000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (FIGURA 46). Os espectros de FTIR foram tratados com a função Kubelka-Munk com o propósito de se aumentar a resolução das curvas espectrais.

FIGURA 46 – ESPECTROS DE FTIR EM SEGUNDA DERIVADA (FUNÇÃO KUBELKA-MUNK).



(a)



(b)

FONTE: A autora.

LEGENDA: (a) complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ , (b) complexos de  $\text{VO}^{2+}$ . AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

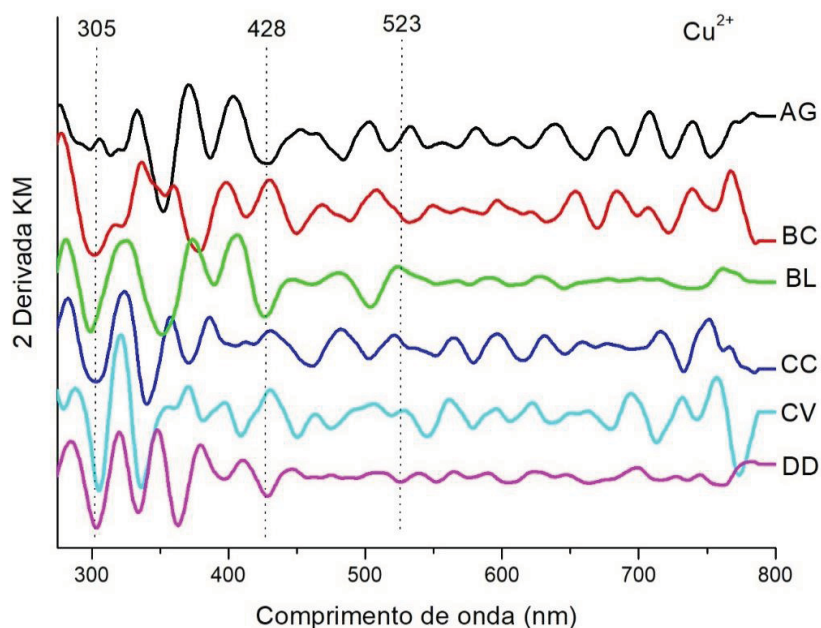
As bandas em  $1790\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento vibracional C=O que são atribuídos a ácidos carboxílicos. Observa-se ainda presença significativa de ligações C=O (carboxilato), C=N, C=C, de arila, ligações duplas, anéis aromáticos, e imina, em  $\sim 1660$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ . Sugere-se que bandas na região de  $1310\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas com a vibração de deformação dos grupos R-O-H de fenóis. As bandas entre  $1040$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido à presença de álcoois, fenóis, éteres e ésteres primários, secundários e terciários mostrando o estiramento C-O e vibração deformacional também de R-O-H. Os picos entre  $630$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  correspondem a processos vibracionais de grupos C-H aromáticos, o que indica a presença de hidrogênios aromáticos adjacentes. (ÖZÇİMEN; ERSOY-MERİÇBOYU, 2010; ANGIN, 2013). Estes dados corroboram com os resultados encontrados por ANGELO et al., 2014 e por REZENDE, 2013. Nos complexos *biochar*-Cu<sup>2+</sup> e *biochar*-VO<sup>2+</sup>, nota-se em alguns casos que a banda em  $1790\text{ cm}^{-1}$  de grupos C=O de ácidos carboxílicos diminuem e as banda  $1660\text{ cm}^{-1}$  dos mesmos grupos de carboxilatos aumentam em relação aos ligantes livres (CCCu, DDCu e BCVO) sugerindo que nesses complexos há coordenações dos íons metálicos com grupos carboxílicos. Outra observação refere-se a banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento V=O dos complexos com o íon VO<sup>2+</sup>.

### 5.3.2 Espectroscopia de Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRUV-vis)

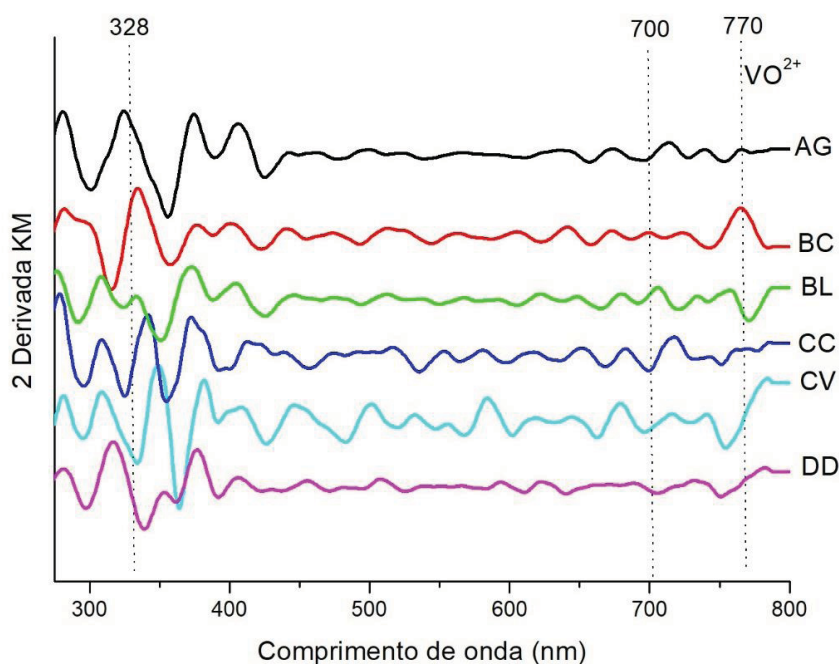
No espectro de DRUV-Vis das amostras de *biochar* complexadas com cobre (FIGURA 47a) na região de 196 – 313 nm observa-se absorções de alta energia que estão relacionadas com as transições intraligantes (LL) ( $n \rightarrow \pi$  e  $n \rightarrow \pi^*$ ), referentes aos grupos cromóforos C=N, C=C (transições totalmente permitidas pelas regras de seleção (Laporte e spin)). (SHRIVER & ATKINS, 2008). Este resultado correlaciona-se com os encontrados nos espectros de FTIR através da banda em  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

As absorções em 320-450 nm são comumente relacionadas às transições dentro da estrutura do ligante, transferência de carga do ligante para o metal TCLM, ( $\pi \rightarrow d\pi$ ) e as de menor intensidade, são atribuídas as transições d-p ou p-d que também são bandas permitidas por Laporte e por spin. (ANGELO, 2014). Estas transições podem ser observadas em 428 nm.

FIGURA 47 – ESPECTROS DE DRUV-vis EM SEGUNDA DERIVADA (FUNÇÃO KUBELKA-MUNK).



(a)



(b)

FONTE: A autora.

LEGENDA: (a) complexos de  $\text{Cu}^{2+}$ , (b) complexos de  $\text{VO}^{2+}$ . AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Em 523 nm pode-se observar transições d-d de complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  coordenados a ligantes contendo nitrogênio e oxigênio como átomos doadores. Esta região pode ser atribuída a transição  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ . (TABBI et al., 1997; ANITHA et al.,

2012). Angelo (2014) também observou deslocamento das bandas em amostras de carvão vegetal tratadas com ácido nítrico e mistura sulfonítrica, assim como estas transições.

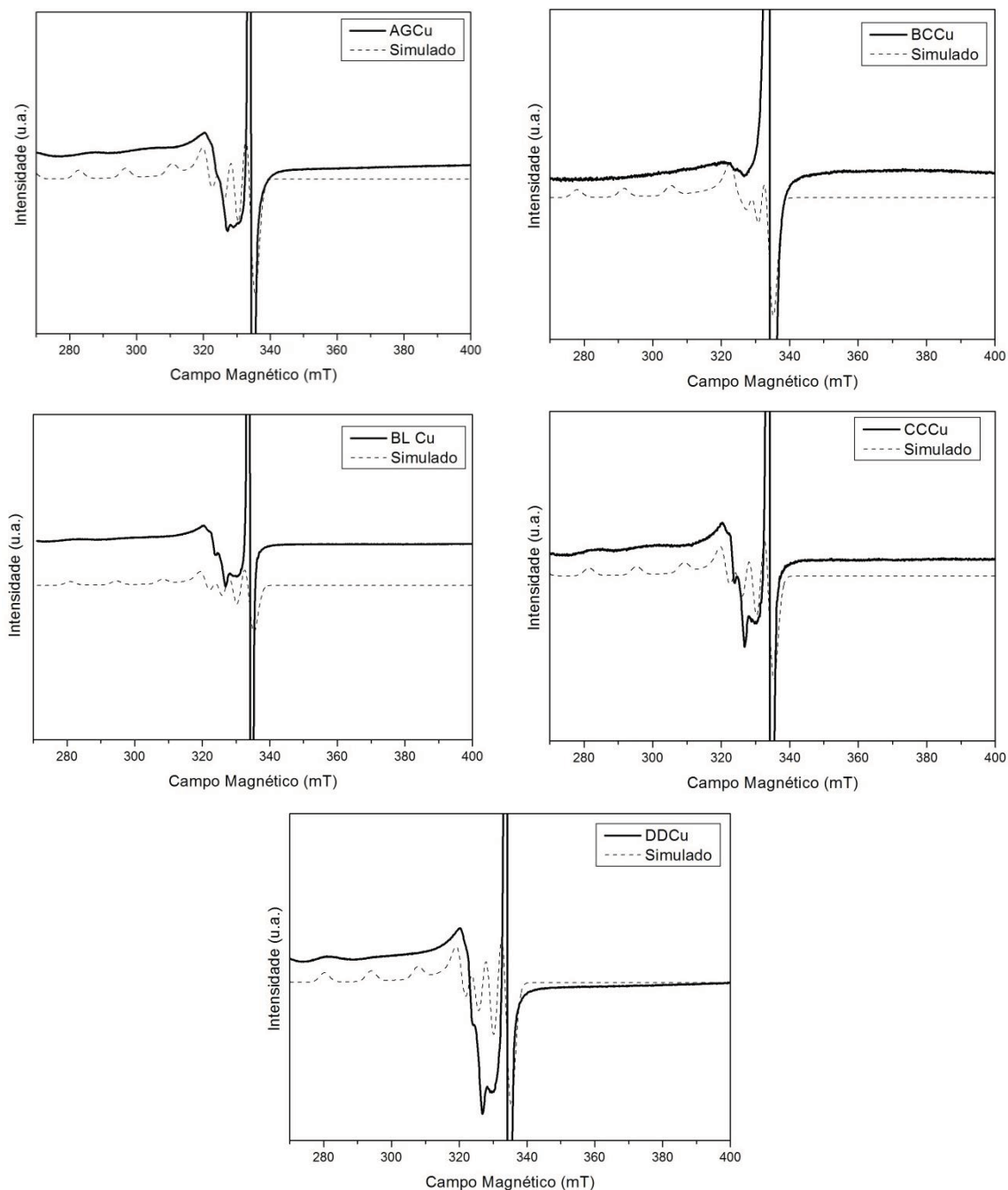
Para os compostos de coordenação com o íon  $\text{VO}^{2+}$  (FIGURA 47b) observou-se três bandas de absorção em 335, 695 e 770 nm. Estas bandas referem-se respectivamente as transições  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ ,  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  e  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ . Verificou-se que estas três bandas também apresentam deslocadas e centradas em 328, 700 e 770 nm. (MANGRICH; VUGMAN, 1990; DE LIMA et al., 2010; ANITHA et al., 2012). Estas transições são características de simetria  $\text{C}_{4v}$ . (DE LIMA et al., 2010).

### 5.3.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Na FIGURA 48 são apresentados os espectros experimentais e simulados de EPR dos complexos dos diferentes *biochars* preparados com o íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

Apenas para a amostra CVCu a complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  não ocorreu, pois não apresentou linhas paralelas características de espectros de  $\text{Cu}^{2+}$ , não permitindo a simulação do espectro. Estes dados estão de acordo aos encontrados por Angelo (2014). As demais amostras apresentaram linhas paralelas características de espectros de  $\text{Cu}^{2+}$ , o que permitiu a simulação do espectro indicando que a complexação ocorreu.

FIGURA 48 – ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* COMPLEXADAS COM ÍONS  $\text{Cu}^{2+}$ .



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Na TABELA 14 são apresentados os parâmetros de EPR, “A” (constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo). O cobre divalente possui estrutura eletrônica  $d^9$ , portanto o elétron desemparelhado está localizado no orbital  $d_{x^2-y^2}$ , em frente ao orbital coordenante p da matéria orgânica. Os elétrons de ligações  $\sigma$

possuem considerável caráter s, ou seja, encontram-se em orbitais moleculares híbridos. Assim, quanto maior a densidade eletrônica nestes orbitais moleculares, maior será o valor de A. Portanto, o aumento da covalência das ligações aumenta o valor de  $A_{||}$ . (NOVOTNY, 2002).

TABELA 14 – PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO *BIOCHAR*  $\text{Cu}^{2+}$ .

Complexo	$A_{  }$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\perp}$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\text{iso}}$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$g_{  }/A_{  }$	$g_{\text{iso}}$
<b>AGCu</b>	150	39	76	2,310	2,037	154,0	2,13
<b>BCCu</b>	150	30	70	2,350	2,030	156,7	2,14
<b>BLCu</b>	148	40	76	2,325	2,038	157,1	2,13
<b>CCCu</b>	150	39	76	2,320	2,037	154,7	2,13
<b>DDCu</b>	150	41	77	2,330	2,039	155,3	2,14

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal, DD= Cachos de dendê.

O fator  $g_{||}$  fornece informações a respeito da força de interação e do tipo de átomo coordenado ao  $\text{Cu}^{2+}$  no plano equatorial. O valor de  $g_{||}$  decresce na seguinte ordem dos átomos ligantes: oxigênio > nitrogênio > enxofre. Deste modo, observa-se que devido à forte interação do elétron desemparelhado com o orbital p da matéria orgânica, onde a interação spin-órbita é menor, o valor de  $g_{||}$  diminui tendendo para o valor de g do elétron livre, de 2,0023.

A relação das constantes de acoplamento:  $A_{||} > A_{\perp}$ ;  $g_{||} > g_{\perp}$  sugerem que os complexos possuem geometria octaédrica (ANITHA et al., 2012). Angelo (2014) encontrou valores de  $g_{||}/A_{||}=144$  e concluiu que são consistentes com estruturas distorcidas. Os valores de  $g_x = g_y$ ,  $A_x = A_y$  e  $g_{||} > g_{\perp} > 2$  sugerem distorções para simetrias quadrada planar ou tetraédrica. Complexos com valores de  $g_{||}/A_{||}$  entre 105-145 cm apresentam tipicamente configuração quadrada planar, e aqueles com valores entre 135-250 cm tem configuração tetraédrica distorcida, o que sugere a formação de estruturas variando entre essas duas simetrias para os complexos estudados. (STAINSACK et al, 2003; ANGELO et al., 2014).

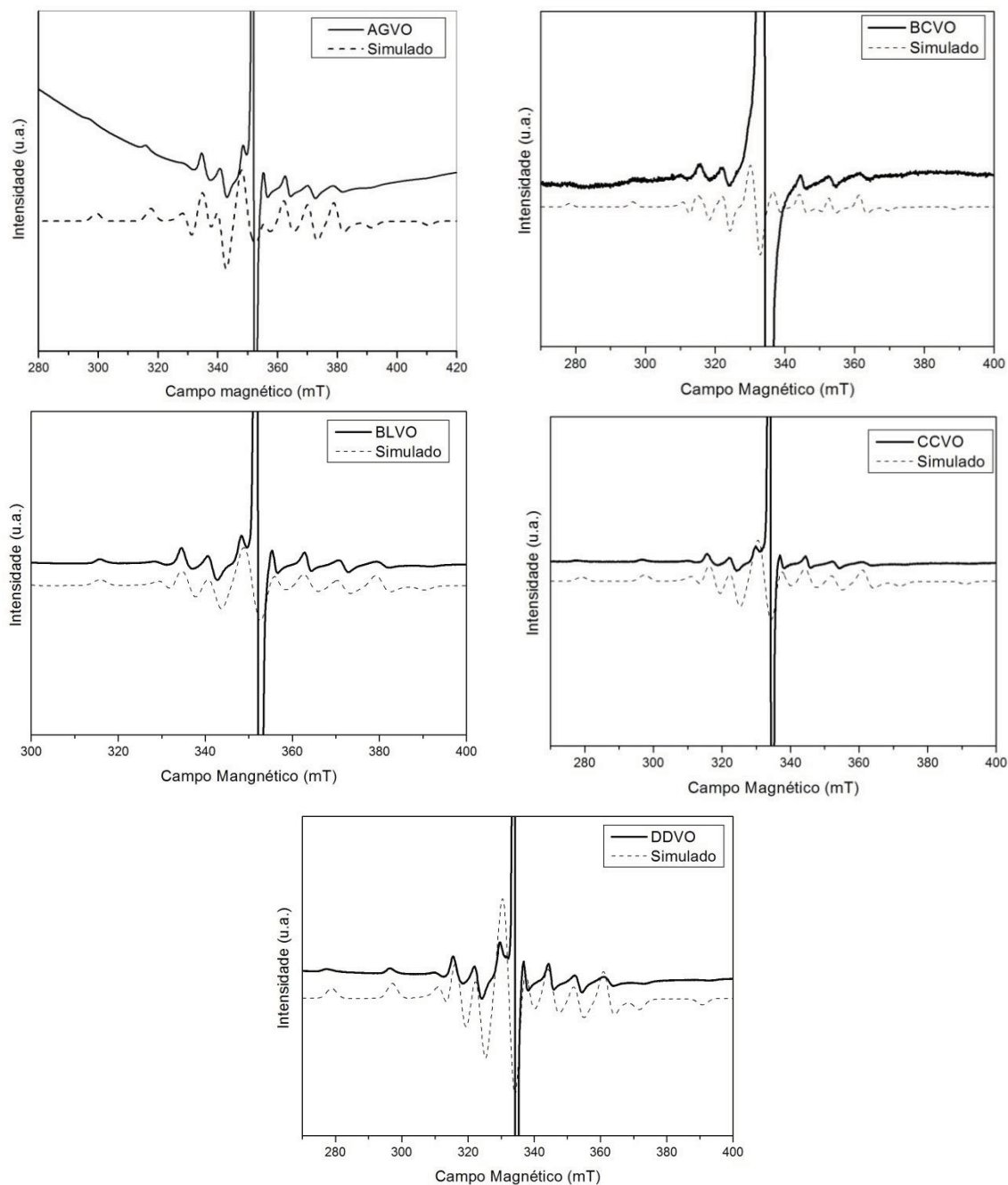
As estimativas de  $g_{\text{iso}}$  menores que 2,3 indicam caráter covalente da ligação metal-ligante. (ANITHA et al., 2012).

Na FIGURA 49 são apresentados os espectros experimentais e simulados de EPR dos complexos dos diferentes *biochars* preparados com o íon  $\text{VO}^{2+}$ . Tanto



para a amostra CVCu quanto para a amostra CVVO a complexação não ocorreu. Estes dados estão de acordo aos encontrados por Angelo (2014).

FIGURA 49 – ESPECTROS DE EPR EXPERIMENTAIS (LINHA SÓLIDA) E SIMULADOS (LINHA TRACEJADA) DAS AMOSTRAS DE *BIOCHARS* COMPLEXADAS COM ÍONS  $\text{VO}^{2+}$ .



FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal e DD= Cachos de dendê.

Os espectros de EPR para as demais amostras apresentaram as linhas paralelas e perpendiculares características de espectros de  $\text{VO}^{2+}$  em sistema com

simetria  $C_{4v}$ , indicando que a complexação com íons vanadila e os *biochars* ocorreram.

Complexos de  $VO^{2+}$  que possuem átomos de oxigênio como ligantes equatoriais são normalmente substâncias essencialmente orgânicas. Se o complexo for de esfera externa têm-se valores de  $A_{||}$  superiores a 20 mT ( $182 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Se o complexo for de esfera interna, este valor diminui para valores próximos a 18 mT ( $164 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), e se for em complexos cujos ligantes sejam átomos de nitrogênio, tais como VO-porfirinas, 17,4 mT ( $158 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). (LAKATOS et al., 1977).

Valores de  $g_{||}$  menores que os valores de  $g_{\perp}$  e valores de  $A_{||}$  maiores que os valores de  $A_{\perp}$  apresenta comportamento de complexos octaédricos ou pirâmides de base quadrada numa simetria  $C_{4v}$ . (De LIMA, 2010).

Os valores dos parâmetros (TABELA 15) de  $g_{||}$  e  $A_{||}$  indicam que o íon  $VO^{2+}$  está coordenado a ligantes oxigenados no plano equatorial, em todos os compostos de coordenação estudados. (MANGRICH & VUGMAN, 1990; STAINSACK et al, 2003; NOVOTNY et al., 2006; ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

Os valores dos parâmetros de EPR (TABELA 15),  $A_{||} > A_{\perp}$  e  $g_{||} < g_{\perp}$  indicam que os complexos de  $VO^{2+}$  estão em geometria octaédrica ou quadrada piramidal, com um elétron desemparelhado no orbital  $d_{xy}$ , em simetria  $C_{4v}$ . (ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

TABELA 15 – PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO *BIOCHAR*  $VO^{2+}$ .

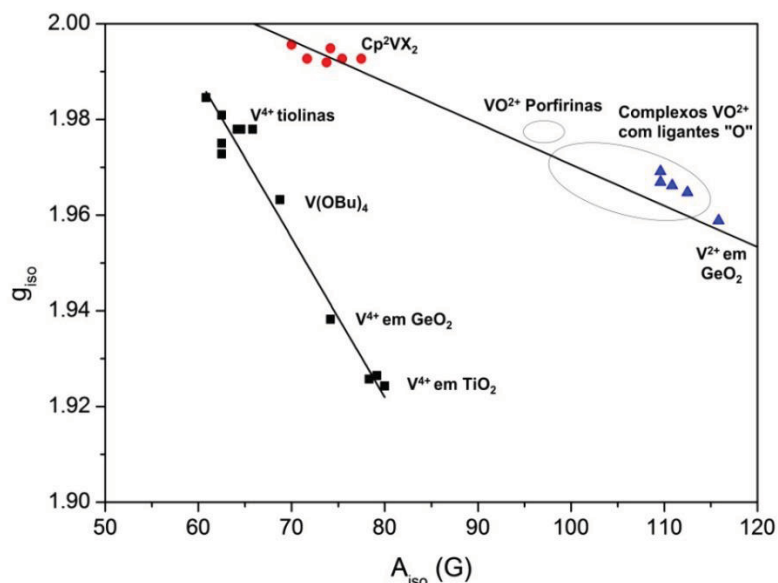
Complexo	$A_{  }$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\perp}$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$A_{iso}$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$g_{  }/A_{  }$	$g_{iso}$
AGVO	174	63	100	1,935	1,978	111,2	1,96
BCVO	185	71	109	1,950	1,979	105,4	1,97
BLVO	170	64	99,3	1,941	1,976	114,2	1,96
CCVO	170	64	99,3	1,941	1,976	114,2	1,96
DDVO	170	64	99,3	1,941	1,976	114,2	1,96

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal, DD= Cachos de dendê.

Os valores dos parâmetros  $A_{iso}$  e  $g_{iso}$  podem informar o ambiente químico em torno do íon vanadila. Portanto, a comparação destes dois parâmetros indica que o  $VO^{2+}$  se encontra coordenado a 4 átomos de oxigênio no plano equatorial (FIGURA 50). (MANGRICH & VUGMAN, 1990).

FIGURA 50 – CORRELÇÃO ENTRE OS VALORES  $A_{\text{ISO}}$  E  $g_{\text{ISO}}$  E O AMBIENTE LIGANTE DO VANÁDIO (IV). ONDE A LINHA INCLINADA A ESQUERDA SÃO REFERENTES A COMPLEXOS  $Td$  E  $Oh$ , E A LINHA MENOS INCLINADA, MAIS ABAIXO, SÃO OS COMPLEXOS  $C_{4V}$ .



FONTE: ANGELO, 2014.

O grau de covalência das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  no plano entre os orbitais 3d do cobre e os orbitais ligantes envolvidos no complexo formado são indicados pelos parâmetros  $\alpha^2$  ( $dz^2$ ) e  $\beta^2$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) (TABELA 16), coeficientes de orbital molecular. Esses parâmetros foram calculados a partir dos parâmetros hamiltonianos de EPR (TABELA 14) quando aplicados nas seguintes equações (LEONES et al., 2015):

$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + 0,04$$

$$g_{\parallel} = g_e \left[ 1 - \frac{4\lambda\alpha^2\beta^2}{\Delta E_{xy}} \right]$$

Onde  $\Delta E_{xy}$  corresponde as energias de transição  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ , com os complexos de cobre em simetria  $D_{4h}$ , que foram de  $14.430 \text{ cm}^{-1}$  para o complexo AGCu,  $14.347 \text{ cm}^{-1}$  para BCCu, BLCu e CCCu e  $14.577$  para DD,  $P = 0,036 \text{ cm}^{-1}$  é a constante dipolar de acoplamento hiperfino e  $\lambda$  ( $-828 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a constante de acoplamento spin-órbita para o  $\text{Cu}^{2+}$ .

Esses parâmetros diminuem com o aumento da covalência, com valor mínimo de 0,5 para uma ligação covalente completa entre o cobre e o ligante e máximo de 1,0 para uma ligação completamente iônica (LEONES et al., 2015). As covalências nos planos XY dos dois complexos foram semelhantes, segundo os valores de  $\beta^2$  da TABELA 16. A distorção mais comumente observada consiste no

alongamento das ligações axiais e na compressão das ligações equatoriais (efeito Jahn Teller), quando o elétron desemparelhado se encontra no orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Também pode ocorrer um encurtamento das ligações ao longo do eixo z e alongamento no plano xy. Neste caso, o elétron desemparelhado encontra-se no orbital  $d_{z^2}$ . Os valores de  $\alpha^2$  são menores que  $\beta^2$  devido ao encurtamento das ligações no eixo Z.

TABELA 16 – PARÂMETROS DE EPR PARA OS COMPLEXOS DE *BIOCHAR* E O ÍON  $\text{Cu}^{2+}$ .

Complexo	$\alpha^2$	$\beta^2$
<b>AGCu</b>	0,78	0,85
<b>BCCu</b>	0,82	0,92
<b>BLCu</b>	0,79	0,89
<b>CCCu</b>	0,79	0,88
<b>DDCu</b>	0,80	0,90

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal, DD= Cachos de dendê.

Já o grau de covalência entre as ligações  $\sigma$  no plano,  $\pi$  no plano e  $\pi$  fora do plano, caracterizam os coeficientes das ligações químicas entre os sítios do ligante, neste caso o *biochar*, e os átomos de vanádio nos complexos formados. Foram obtidos a partir das equações abaixo (utilizando os parâmetros EPR da TABELA 15) os seguintes coeficientes:  $(\beta_1^*)^2$ ,  $(\beta_2^*)^2$  e  $(\epsilon_\pi^*)^2$  (TABELA 16) que correspondem aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  e  $(d_{xz}, d_{yz})$  respectivamente, além da constante de Fermi ( $K$ ) de contato do elétron desemparelhado com o núcleo de vanádio, via orbital s.

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{[8\lambda(\beta_1^*)^2(\beta_2^*)^2]}{\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2E)}$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{[2\lambda(\beta_2^*)^2(\epsilon_\pi^*)^2]}{\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2E)}$$

$$A_{\parallel} = P \left[ K + \left( \frac{4}{7} \right) (\beta_2^*)^2 + \Delta g_{\parallel} + \left( \frac{3}{7} \right) \Delta g_{\perp} \right]$$

$$A_{\perp} = P \left[ K - \left( \frac{2}{7} \right) (\beta_2^*)^2 + \left( \frac{11}{14} \right) \Delta g_{\perp} \right]$$

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = P \left[ \left( \frac{6}{7} \right) (\beta_2^*)^2 + \Delta g_{\parallel} - \left( \frac{5}{14} \right) \Delta g_{\perp} \right]$$

Onde  $g_e = 2,0023$ ,  $\Delta g_{\parallel} = g_e - g_{\parallel}$ ,  $\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$  e  $P = 0,0128 \text{ cm}^{-1}$  é o parâmetro de acoplamento dipolar para o íon  $\text{V}^{4+}$  do oxidação,  $\text{VO}^{2+}$ . A constante de acoplamento spin-órbita para complexos com íon vanadilo é  $\lambda = 248 \text{ cm}^{-1}$ .

(MANGRICH & VUGMAN, 1990). As energias das transições eletrônicas observadas para complexos com a simetria sugerida ( $C_{4v}$ ) correspondem às transições  $\Delta E$   ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  ( $12.987\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\Delta E$   ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  ( $14.285\text{ cm}^{-1}$ ), obtidas por DRUV-vis.

TABELA 17 – PARÂMETROS DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS NOS COMPLEXOS DE *BIOCHARS* CALCULADOS.

Complexo	$(\beta_1^*)^2$	$(\beta_2^*)^2$	$(\epsilon_\pi^*)^2$	K
AGVO	0,71	0,94	0,68	0,75
BCVO	0,38	0,99	0,62	0,82
BLVO	0,50	0,90	0,73	0,74
CCVO	0,50	0,90	0,73	0,74
DDVO	0,50	0,90	0,73	0,74

FONTE: A autora.

LEGENDA: AG= Plantas de aguapé, BC= Bagaço de cana-de-açúcar, BL= Bagaço de laranja; CC= Casca de coco, CV= Finos de carvão vegetal, DD= Cachos de dendê.

Os valores de  $(\beta_1^*)^2$  igual a 0,50 para BLVO, CCVO e DDVO sugerem considerável grau de covalência nas ligações  $\sigma$  entre o orbital  $d_{x^2-y^2}$  do vanádio e o orbital  $p_x$  de cada átomo de oxigênio de catecóis do ligante.

Os valores encontrados de  $(\beta_2^*)^2$  foram menores que 1 para todos os complexos estudados, o que indicam ligações  $\pi$  no plano entre os orbitais  $p_y$  dos átomos de oxigênio presente no *biochar* (ligante), podendo estar associados com grupos carboxilatos bem como hidroxilas, e o orbital  $d_{xy}$  do átomo de vanádio.

Os valores de  $(\epsilon_\pi^*)^2$  variaram de 0,62 a 0,73. Estes valores são relativamente altos o que indicam uma ligação  $\pi$  axial V-O forte, que é consequência das fracas ligações  $\pi$  no plano como indicado por  $(\beta_2^*)^2$  entre 0,90 e 0,94.

A constante K está relacionada com a densidade de spin, ou seja, o saldo de densidade eletrônica desemparelhada no núcleo do vanádio, gerado pela polarização das camadas S internas pelo elétron  $3d_{xy}$ . Neste caso, a amostra BCVO apresenta um pouco mais de densidade de spin no núcleo do vanádio quando comparada as demais amostras.

## 6 CONCLUSÕES

A avaliação do efeito da adição do *biochar* na WHC de dois solos (NEO1 e NEO2) da região semiárida do Nordeste do Brasil mostrou que, em todos os casos, houve aumento na WHC. Após dez ciclos de secagem-molhagem, os maiores aumentos na WHC foram alcançados usando *biochars* derivados de bagaço de cana

(BC) e dendê (DD) (para NEO1) e de aguapé (AG) e bagaço de cana (BC) (para NEO2).

A condição de pirólise é um parâmetro muito importante na retenção de água. Portanto, a escolha da pirólise lenta (350 °C) foi um fator decisivo pois proporcionou maiores rendimentos de *biochar*, além de ter mantido alguns grupos funcionais ácidos na superfície do material, como observado por FTIR, RMN, pH, CTC, titulação potenciométrica e potencial zeta.

Pode-se dizer que os resultados aqui obtidos foram esclarecedores apontando como fatores positivos ao aumento da WHC a micro morfologia (sistema de poros), área superficial e a presença de grupos funcionais na superfície dos *biochars*, como grupos fenólicos e álcool, como foi observado pelas análises de FTIR, MEV, BET e RMN <sup>13</sup>C, titulação potenciométrica respectivamente.

A amostra CV, provenientes de carvoarias (800°C), apresentou a menor WHC para ambos os solos, que foi justificado pela falta de grupos funcionais oxigenados na superfície, seu menor índice de hidrofiliidade (observados por RMN), menor razão O/C (análise elementar), menor CTC. Temperaturas elevadas levam a eliminação de grupos funcionais oxigenados e aumento da aromaticidade.

Com base em todos os resultados apresentados a porosidade e a área superficial aparentemente são fatores de primeira ordem com correlação a retenção de água no solo. As três amostras relacionadas a esses parâmetros são BL, AG e DD. No entanto, os aspectos secundários também devem ser levados em conta como o potencial zeta (observado para a amostra AG).

Por fim, sugere-se também que além da porosidade e da área superficial, a preservação de grupos funcionais oxigenados como, ácidos carboxílicos, fenóis, cetonas, etc., mantidos por pirólise lenta possa ser um mecanismo para melhora a WHC destes solos através de ligações de hidrogênio entre os grupos presentes na superfície do *biochar* e a H<sub>2</sub>O.

Os resultados demonstram que o uso de biomassas para produção de *biochar* a uma temperatura relativamente baixa (350 °C) poderia ser uma maneira efetiva de aumentar o conteúdo de água no solo e reduzir os efeitos do estresse hídrico nas plantas cultivadas. Além de que o reaproveitamento da biomassa para utilização na agricultura evitaria o acúmulo de resíduos, diminuindo a poluição ambiental. Portanto, a aplicação do *biochar* no solo pode, ser vista como uma estratégia de adaptação potencialmente eficaz que poderia contribuir, ao lado de

outras práticas de gerenciamento agrícola e da pecuária, no sentido de melhoria dos períodos de estresse hídrico em épocas de seca no Nordeste Brasileiro e em outras partes do mundo onde ocorrem fenômenos similares.

Com relação a complexação dos *biochars* com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ , pode-se concluir que as análises espectroscópicas indicaram a formação de materiais com estrutura aromática funcionalizada, e nos mostra a eficiência na criação de sítios de complexação de íons metálicos testados ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+}$ ). Os valores dos parâmetros de EPR mostraram que os átomos de oxigênio atuam como doadores de elétrons.

Através das transições eletrônicas observadas por DRUV-vis e pelos parâmetros hamiltonianos de EPR, pode-se concluir que as amostras de *biochar* (com exceção da amostra CVVO) complexadas com  $\text{VO}^{2+}$  encontraram-se em ambiente de simetria  $C_{4v}$  coordenados a ligantes oxigenados de fenóis, possivelmente sob a forma de catecolatos, no plano equatorial. As amostras de *biochar* (com exceção da amostra CVCu) complexadas com  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram um encurtamento das ligações ao longo do eixo z e alongamento no plano xy.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Utilizar outras biomassas que sejam problemas ambientais para produção de *biochar* em baixa temperatura;
- Avaliar a adição de *biochar* em outros solos da região Nordeste (escala de laboratório e em campo);



## REFERÊNCIAS

AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.; YANG, J. E.; OK, Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.

AKIRA, R. **Óleo de palma e palmiste**. Disponível em: <<http://www.japudo.com.br/2012/12/28/oleo-de-palma-e-palmiste/>>. Acesso em: 24 fev. 2018.

AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAM, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.

ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A.; GATIBONI, L. C.; ELTZ, F. F. Atividades agrícolas de produção em solos frágeis no Sul do Brasil. In: FILHO, O. K. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 367–403, 2011.

ALMEIDA, J. A. DE; ERNANI, P. R. Influência do solvente, da relação solo/solvente, e da incubação das amostras úmidas na variação do pH de solos catarinenses. **Ciência Rural**, v. 26, n. 1, p. 81–85, 1996.

ALMEIDA, V. R.; SZPOGANICZ, B.; BONNEVILLE, S. Potentiometric titration and out-of-equilibrium pH response of the biotite-water system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 9, p. 1848–1860, 2015.

ALVAREZ-CAMPOS, O.; LANG, T. A.; BHADHA, J. H.; MCCRAY, J. M.; GLAZ, B.; DAROUB, S. H. Biochar and mill ash improve yields of sugarcane on a sand soil in Florida. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 253, n. November 2017, p. 122–130, 2018.

ANA. **Agência Nacional de águas** Nota Técnica nº 390/2005/SOC, 2005.

ANDRADE, A. M. DE; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B., VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de resíduos de coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, p. 707–714, 2004.

ANGELO, L. C.; MANGRICH, A. S.; MANTOVANI, K. M.; SANTOS, S. S. Loading of VO<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 353–359,

2013.

ANGELO, L. C. **Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2014.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593–597, 2013.

ANITHA, C.; SHEELA, C. D.; THARMARAJ, P.; RAJA, S. J. Synthesis and characterization of VO(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of chromone based azo-linked Schiff base ligand. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 98, p. 35–42, 2012.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.

ARAGÃO, W. M.; CRUZ, E. M. DE O.; HELVECIO, J. S. Caracterização morfológica do fruto e química da água de como em cultivares de coqueiro anão. **Agrotópica**, v. 13, n. 2, p. 49–58, 2001.

AWAN, A. T. **Orange bagasse as biomass for 2G-Ethanol production.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2013.

BACHMANN, J.; ARYE, G.; DEURER, M.; WOCHE, S. K.; HORTON, R.; HARTGE, K. H.; CHEN, Y. Universality of a surface tension - Contact-angle relation for hydrophobic soils of different texture. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 169, n. 6, p. 745–753, 2006.

BAILIS, R.; RUJANAVECH, C.; DWIVEDI, P.; VILELA, A. O.; CHANG, H.; DE MIRANDA, R. C. Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, v. 17, n. 2, p. 189–200, 2013.

BALENA, S. P.; MESSERSCHMIDT, I.; TOMAZONI, J. C.; GUIMARÃES, E.; PEREIRA, B. F.; PONZONI, F. J.; BLUM, W. E. H.; MANGRICH, A. S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study intensively weathered soils utilizing electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, p. 1788–1794, 2011.

BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. Characterisation of Biochar Produced by Pyrolysis from Areca Catechu Dust. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 2089–

2097, 2018.

BASSO, A. S.; MIGUEZ, F. E.; LAIRD, D. A.; HORTON, R.; WESTGATE, M. Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. **GCB Bioenergy**, v. 5, p. 132–143, 2013.

BASTOS, T. X.; MULLER, A. A.; PACHECO, N. A.; SAMPAIO, M. N.; ASSAD, E. D.; MARQUES, A. F. S. Zoneamento de riscos climáticos para a cultura do dendzeiro no estado do Pará. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, v. 9, n. 3, p. 564–570, 2001.

BAYRAKCI, A. G.; KOÇAR, G. Second-generation bioethanol production from water hyacinth and duckweed in Izmir: A case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 306–316, 2014.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.; HARRIS, E.; ROBINSON, B.; SIZMUR, T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3269–3282, 2011.

BELLONI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **História do carvão de Santa Catarina**. Criciúma: SIECESC, 2002.

BENJAMIN, Y.; GÖRGENS, J. F.; JOSHI, S. V. Comparison of chemical composition and calculated ethanol yields of sugarcane varieties harvested for two growing seasons. **Industrial Crops & Products**, v. 58, p. 133–141, 2014.

BENSIDHOM, G.; HASSEN-TRABELSI, A. B.; ALPER, K.; SGHAIRON, M.; ZAAFOURI, K.; TRABELSI, I. Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 363–369, 2018.

BERGER, R.; KLIAVA, J.; YAHIAOUI, E.; BISSEY, J.; ZINSOU, P. K.; BÉZIADE, P. Diluted and non-diluted ferric ions in borate glasses studied by electron paramagnetic resonance. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 180, n. 2–3, p. 151–163, 1995.

BERGMAN, P. C. A.; KIEL, J. H. A. **Torrefaction for biomass upgrading**. Unit ECN Biomass. **Anais...**Paris: 14th European Biomass Conference & Exhibition, 2005.

BIBAR, M. P. S. **Potencial agrícola de biocarvões provenientes de biomassas alternativas**. [s.l.] Instituto Agronômico, 2014.

BISMARCK, A.; KUMRU, M. E.; SONG, B.; SPRINGER, J.; MOOS, E.;

KARGER-KOCSIS, J. Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 12, p. 1351–1366, 1999.

BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J. BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57–63, 2017.

BOLENZ, S.; OMRAN, H.; GIER SCHNER, K. Treatments of water hyacinth tissue to obtain useful products. **Biological Wastes**, v. 33, n. 4, p. 263–274, 1990.

BORCHARD, N.; PROST, K.; MOELLER, A.; SIEMENS, J. Sorption of copper (II) and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure. **European Journal of Soil Science**, v. 63, n. 3, p. 399–409, 2012.

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, K.; ANTAL JR, M. J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 18, p. 5954–5967, 2007.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e Propriedades dos Solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRAGA, C. **Aguapé – Eichhornia crassipes**. Disponível em: <<http://www.floresefolhagens.com.br/aguape-eichhornia-crassipes/>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

BRASIL. **Catálogo de programas do governo federal destinados aos municípios**. Brasília: [s.n.], 2008.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 187–188, 539–568, 2001.

BREWER, C. E.; HU, Y.; SCHMIDT-ROHR, K.; LOYNACHAN, T. E.; LAIRD, D. A.; BROWN, R. C. Extent of Pyrolysis Impacts on Fast Pyrolysis Biochar Properties. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 1115, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2011.

BRITO, E. O.; ROCHA, J. D. S.; VIDAURRE, G. B.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C. Propriedades de chapas produzidas com resíduos do fruto de coco e partículas de pinus. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n. 2, p. 1–6, 2004.

BRITO, S. S. B.; CUNHA, A. P. M. A.; CUNNIGHAM, C. C.; ALVALÁ, R. C.; MARENGO, J. A.; CARVALHO, M. A. Frequency, duration and severity of drought in the Semiarid Northeast Brazil region. **International Journal of Climatology**, v. 38, n. 2, p. 517–529, 2017.

BROCKHOFF, S. R.; CHRISTIANS, N. E.; KILLORM, R. J.; HORTON, R.; DAVIS, D. D. Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turfgrass root zones amended with biochar. **Agronomy Journal**, v. 102, n. 6, p. 1627–1631, 2010.

BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H. HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 46, p. 73–79, 2012.

BU, Q.; LEI, H.; ZACHE, A. H.; WANG, L.; REN, S.; LIANG, J.; WEI, Y.; LIU, Y.; TANG, J.; ZHANG, Q.; RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 470–477, 2012.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

BUENO, C. DE C. **Biochar: Caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2017.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engenvista**, v. 19, n. 1, p. 99–108, 2017.

CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24–32, 2012.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S. DE; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533–535, 2002.

CARVALHO, L. G. **Produção de biocombustíveis a partir da biomassa de dendê (*Elaeis guinaeensis*)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CASE, S. D. C.; MCNAMARA, N. P.; REAY, D. S.; WHITAKER, J. The effect of biochar addition on N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions from a sandy loam soil – The role of soil aeration. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 51, p. 125–134, 2012.

CAYUELA, M. L.; SANCHEZ-MANEDERO, M. A.; ROIG, A.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N<sub>2</sub>O emissions? **Scientific reports**, v. 3, p. 1732, 2013.

CEMADEN. **Situação Atual da Seca no Semiárido e Impactos – Janeiro de 2018** Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais, 2018.

CGEE. **A questão da água no Nordeste**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2012.

CGEE. **Secas no Brasil: Política e gestão proativas**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2016.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: A potential and promising method for enhanced methane production. **Applied Energy**, v. 94, p. 129–140, 2012.

CHEAVEGATTI-GIANOTTO, A. et al. Sugarcane (*Saccharum X officinarum*): A reference study for the regulation of genetically modified cultivars in Brazil. **Tropical Plant Biology**, v. 4, p. 62–89, 2011.

CHINTALA, R.; SCHUMACHER, T. E.; KUMAR, S.; MALO, D. D.; RICE, J. A.; BLEAKLEY, B.; CHILOM, G.; CLAY, D. E.; JULSON, J. L.; PAPERNILK, S. K.; GU, Z. R. Molecular characterization of biochars and their influence on microbiological properties of soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 244–256, 2014.

CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C. T.; XING, B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 17, p. 4649–4655, 2004.

CIRILO, J. A. Políticas públicas de recursos hídricos para o semi-árido. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 61–82, 2008.

COAGRO. **Bagaço de cana-de-açúcar poderá ser usado para produzir areia e carvão fonte**. Disponível em: <<http://www.coagro.coop.br/post/220>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.

CONAB. **Dendeicultura da Bahia**. Companhia Nacional de Abastecimento, , 2006.

CONAB. Acompanhamento da safra de cana-de-açúcar. v. 18, n. 1, p. 57,



2017.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMES, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

COX, J.; DOWNIE, A.; JENKINS, A.; HICKEY, M.; LINES-KELLY, R.; MCCLINTOCK, A.; POWELL, J.; SINGH, B. P.; ZWIETEN, L. V. **Biochar in horticulture**. 1. ed. Australia: NSW Trade and Investment, 2012.

CROMBIE, K.; MASEK, O. SOHI, S. P.; BROWNSORT, P.; CROSS, A. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 122–131, 2013.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKI, P. M.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2007.

CUNHA, T. J. F.; PETRERE, V. G.; SILVA, D. G.; MENDES, A. M. S.; MELO, R. F.; OLIVEIRA NETO, M. B.; SILVA, M. S. L.; ALVAREZ, I. A. Principais solos do semiárido tropical brasileiro: caracterização, potencialidades, limitações, fertilidade e manejo. In: SA, I. B.; SILVA, P. C. G. DA (Eds.). **Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação**. Petrolina: Embrapa semiárido, p. 50–87, 2010.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARINO, M. A.; TASIC, L. A. A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176–191, 2017.

DAS, A.; GHOSH, P.; PAUL, T.; GHOSH, U.; PATI, B. R.; MONDAL, K. C. Production of bioethanol as useful biofuel through the bioconversion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **3 Biotech**, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2016.

DE FIGUEREDO, N. A.; COSTA, L. M.; MELO, L. C. A.; SIEBENEICHLER, A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 395–403, 2017.

DE JESUS, J. H. F.; CUNHA, G. C.; CARDOSO, E. M. C.; MANGRICH, A. S.; ROMÃO, L. P. C. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 186–195, 2017.

DE LIMA, S. M.; GOMEZ, J. A.; BARROS, V. P.; VERTUAN, G. S.; ASSIS, M.



D.; GRAEF, C. F. O.; DEMETS, G. J. A new oxovanadium(IV)-cucurbit[6]uril complex: Properties and potential for confined heterogeneous catalytic oxidation reactions. **Polyhedron**, v. 29, n. 15, p. 3008–3013, 2010.

DE SOUZA SIERRA, M. M.; AREND, K.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; SZPOGANICZ, B. Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 1, p. 89–98, 2001.

DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 197–204, 2010.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DIAS, J. M. C. D. S.; DE SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. **Embrapa Agroenergia**, p. 132, 2012.

DIAS, J. M. C. S.; DE SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Resíduos agroflorestais e agroindustriais para produção de briquetes e péletes**, 2013.

DING, W.; DONG, X.; IME, I. M.; GAO, B.; MA, L. Q. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, 2014.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHENG, B. Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 2, 2016.

DINIZ, S. F.; BASTOS, F. O. M.; LIMA, R. H. C.; JIMENEZ-RUEDA, J. R. Fontes de potássio não trocável e potássio total em quatro solos do estado do Ceará. **Geociências**, v. 26, n. 4, p. 379–386, 2007.

DOUMER, M. E.; ARIZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; YAMAMOTO, C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; DOS SANTOS, L. O.; JR WISNIEWSKI, A.; DE ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

DOUMER, M. E. et al. Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2684–2692, 2016.

DOWNIE, A.; MUNROE, P.; COWIE, A. L.; ZWIETEN, L. V. Biochar as a geoengineering climate solution: hazard identification and risk management. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 225–250, 2012.

DUCEY, T. F.; IPPOLITO, J. A.; CANTRELL, K. B.; NOVAK, J. M.; LENTZ, R. D. Addition of activated switchgrass biochar to an aridic subsoil increases microbial nitrogen cycling gene abundances. **Applied Soil Ecology**, v. 65, p. 65–72, 2013.

EAKIN, H. C.; LEMOS, M. C.; NELSON, D. R. Differentiating capacities as a means to sustainable climate change adaptation. **Global Environmental Change**, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2014.

EMBRAPA, E. B. D. P. A. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 306 p., 2006.

FANG, Y.; SINGH, B.; KRULL, E. Biochar carbon stability in four contrasting soils. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 60–71, 2014.

FAO. **Oil Palm**. Disponível em: <[http://www.fao.org/faostat/en/#search/oil palm](http://www.fao.org/faostat/en/#search/oil%20palm)>, 2014.

FENG, Z.; ZHU, L. Impact of biochar on soil N<sub>2</sub>O emissions under different biochar-carbon/fertilizer-nitrogen ratios at a constant moisture condition on a silt loam soil. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 776–782, 2017.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

FERREIRA, J.; CUENCA, M. A.; PASSO, E. E. M.; RAM, C. **A cultura do coqueiro no Brasil**. [s.l.] Embrapa Tabuleiros Costeiros, 1994.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. DA. Pontecialidade e oportunidades na química da sacarose e outras açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2336–2340, 2009.

FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; BONORA, S.; ROLDÁN, M. L.; CERTINI, G. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt Pinus pinea forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 994, p. 155–162, 2011.

FUKAMACHI, C. R. B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por**

**nitração de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2007.

FURLAN JÚNIOR, J. **Dendê: manejo e uso dos subprodutos e dos resíduos** Embrapa Amazônica Oriental, 2006.

FURLAN JÚNIOR, J.; TEIXEIRA, L. B.; OLIVEIRA, R. F. **Uso de engaços como fonte de nutrientes na cultura do dendezeiro** Embrapa Amazônica Oriental, 2000.

GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T.; LIU, H. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, p. 1–19, 2014.

GANGULY, A.; CHATTERJEE, P. K.; DEY, A. Studies on ethanol production from water hyacinth - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 966–972, 2012.

GAO, Y.; YU, B.; WU, K.; YUAN, Q.; WANG, X.; CHEN, H. Physicochemical, pyrolytic, and combustion characteristics of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of biomass. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4113–4133, 2016.

GETIRANA, A. Extreme water deficit in Brazil detected from space. **Journal of Hydrometeorology**, v. 17, n. 2, p. 591–599, 2016.

GHANI, W. A. W. A. K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R. T.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A. H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.

GIL-LALAGUNA, N.; SANCHEZ, J. L.; MURILLO, M. B.; GEA, R. G. Air-steam gasification of char derived from sewage sludge pyrolysis. Comparison with the gasification of sewage sludge. **Fuel**, v. 129, p. 147–155, 2014.

GLAB, T.; PALMOWSKA, J.; ZALESKI, T.; GONDEK, K. Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil. **Geoderma**, v. 281, p. 11–20, 2016.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669–678, 2000.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, n. 4, p. 219–230, 2002.

GLOBAL, S. **Frutos**. Disponível em: <<https://sentidoglobal.com/frutos/>>. Acesso em: 24 fev. 2018.

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. **Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico**. 3º Encontro de Energia e Meio Rural. **Anais...**Campinas: 2003Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200020&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200020&script=sci_arttext)>, 2003.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 31, n. 1, p. 103–108, 2009.

GRAY, M.; JOHNSON, M. G.; DRAGILA, M. I.; KLEBER, M. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 196–205, 2014.

GRUTZMACHER, P.; PUGA, A. P.; BIBAR, M. P. S.; COSCIONE, A. R.; PACKER, A. P.; DE ANDRADE, C. A. Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N<sub>2</sub>O emissions in soil amended with biochar. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1456–1466, 2018.

GUARINO, A. W. S.; GIL, R. A. S. S.; POLIVANOV, H.; MENEZES, S. M. C. Characterization of a Brazilian smectite by solid state NMR and X-ray diffraction techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 6, p. 581–586, 1997.

GÜEREÑA, D.; NEUFEDT, H.; BERAZNEVA, J.; DUBY, S. Water hyacinth control in Lake Victoria: Transforming an ecological catastrophe into economic , social , and environmental benefits. **Sustainable Production and Consumption**, v. 3, n. June, p. 59–69, 2015.

GUILARDUCI, V. V. D.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

GUIOTOKU, M.; HANSELL, F. A.; NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 687–692, 2012.

GUL, S.; WHALEN, J. K.; THOMAS, B. W.; SACHDEVA, V.; DENG, H. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 206, p. 46–59, 2015.

GUTIÉRREZ, A. P. A.; ENGLE, N. L.; NYS, E.; MOLEJÓN, C.; MARTINS, E. S. Drought preparedness in Brazil. **Weather and Climate Extremes**, v. 3, p. 95–106, 2014.

HALE, S. E.; ALLING, V.; MARTINSEN, V.; MULDER, J.; BREEDVELD, G. D.; CORNELISSEN, G. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1612–1619, 2013.

HARRY, I. D.; SAHA, B.; CUMMING, I. W. Effect of electrochemical oxidation of activated carbon fiber on competitive and noncompetitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, n. 1, p. 9–20, 2006.

HERRERA-RUALES, F. C.; ARIAS-ZABALA, M. Bioethanol production by fermentation of hemicellulosic hydrolysates of african palm residues using an adapted strain of *Scheffersomyces stipitis*. **DYNA**, v. 81, n. 185, p. 204–210, 2014.

HORTON, G.; HANNA, L.; KELLY, B. Drought, drying and climate change: Emerging health issues for ageing Australians in rural areas. **Australasian Journal on Ageing**, v. 29, n. 1, p. 2–7, 2010.

HORWITZ, W.; LATIMER, G. W. AOAC method 973.09. In: **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18. ed. [s.l.: s.n.]. p. 40, 2005.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011.

HUANG, C. C.; SU, Y. J. Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 477–483, 2010.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. [s.l.] Prentice Hall, 1997.

IBGE. Censo Agropecuário 2006. **IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, p. 777, 2009.

ICIDCA. **Manual de los derivados de la Caña de azúcar**. Ciudad Habana, Instituto Cubano de Investigaciones de los derivados de la Caña de azúcar, 2000.

IGALAVITHANA, A. D.; OK, Y. S.; NIAZI, N. K.; RIZWAN, M.; AL-WABEL, M. I.; USMAN, A. R. A.; MOON, D. H.; LEE, S. S. Effect of corn residue biochar on the hydraulic properties of sandy loam soil. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 2, p. 1–10, 2017.

IPEA. Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA**, p. 134, 2012.

JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. **Chemosphere**, v. 142, p. 4–13, 2016.

JIEN, S. H.; WANG, C. S. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, v. 110, p. 225–233, 2013.

JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.

JUNG, S. J.; KIM, S. H.; CHUNG, I. M. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. **Biomass and Bioenergy**, v. 83, p. 322–327, 2015.

KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. **The Journal of Adhesion**, v. 2, n. 2, p. 66–81, 1970.

KARHU, K. MATTILA, T.; BERGSTROM, I.; REGINA, K. Biochar addition to agricultural soil increased CH<sub>4</sub> uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 140, n. 1–2, p. 309–313, 2011.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

KEITH, A.; SINGH, B.; SINGH, B. P. Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 22, p. 9611–9618, 2011.

KEMAUSUOR, F.; KAMP, A.; THOMSEN, S. T.; BENSAH, E. C.; OSTERGARD, H. Assessment of biomass residue availability and bioenergy yields in



Ghana. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 86, p. 28–37, 2014.

KENG, J. C.; UEHARA, G. **Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols**. [s.l.] Proceedings of the Soil and Crop Sciences Society, 1973.

KINNEY, T. J.; MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; HOCKADAY, W. C.; DEAN, M. R.; ZYGOURAKIS, K.; BARNES, R. T. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, n. June, p. 34–43, 2012.

KISHIMOTO, S.; SUGIURA, G. Charcoal as a soil conditioner. **Int. Ach. Futur.**, v. 5, p. 12–23, 1985.

KLEIN, C.; KLEIN, V. A. Estratégias para potencializar a retenção e disponibilidade de água no solo. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, p. 21–29, 2015.

KÖGEL-KNABNER, I.; AMELUNG, W. **Dynamics, Chemistry, and Preservation of Organic Matter in Soils**. [s.l.: s.n.], v. 12, 2013.

KOSMINSKY, L.; ZUFFO, A. C. O Nordeste seco e a transposição do rio São Francisco. **Revista Integração - Ensino - Pesquisa - Extensão**, n. 57, p. 167–175, 2009.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C.; KRYACHKO, E.; ADLEY, C.; LEAHY, J. J.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Biochar from biomass and waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 2, p. 177–189, 2010.

LAIRD, D.; FLEMING, P.; WANG, B.; HORTON, R.; KARLEN, D. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, p. 436–442, 2010.

LAKATOS, B.; TIBAI, T.; MEISEL, J. EPR spectra of humic acids and their metal complexes. **Geoderma**, v. 19, p. 319–338, 1977.

LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. **European Journal of Soil Science**, v. 60, n. 2, p. 158–169, 2009.

LEE, J. W.; KIDDER, M.; EVANS, B. R.; PAIK, S.; BUCHANAN III, A. C.; GARTEN, C. T.; BROWN, R. C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 20, p. 7970–7974, 2010.

LEE, L. C.; LIONG, C. Y.; JEMAIN, A. A. A contemporary review on Data Preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 163, p. 64–75, 2017.



LEE, Y.; EUM, P. R. B.; RYU, C.; PARK, Y.K.; JUNG, J. H.; HYUN, S. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 345–350, 2013.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 403–427, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. **Science And Technology**, v. 1, p. 1–12, 2009.

LEONEL, R. F.; VALT, R. B. G.; GODOI, L.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliação por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. **Eclética Química Journal**, v. 40, n. 1, p. 86, 2015.

LEONES, R.; DONOSO, J. P.; MAGON, C. J.; SILVA, I. D. A.; DE CAMARGO, A. S. S.; PAWLICKA, A. Ionic, paramagnetic and photophysical properties of a new biohybrid material incorporating copper perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 76–81, 2015.

LI, S.; LIANG, C.; SHANGGUAN, Z. Effects of apple branch biochar on soil C mineralization and nutrient cycling under two levels of N. **Science of the Total Environment**, v. 607–608, p. 109–119, 2017.

LI, X.; SHEN, Q.; ZHANG, D.; MEL, X.; RAN, W.; XU, Y.; YU, G. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by Two-Dimensional <sup>13</sup>C NMR correlation spectroscopy. **PLoS ONE**, v. 8, n. 6, 2013.

LI, Y. H.; WANG, S.; LUAN, Z.; DING, J.; XU, C.; WU, D. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, n. 5, p. 1057–1062, 2003.

LIEW, R. K.; NAM, W. L.; CHONG, M. Y.; PHANG, X. Y.; SU, M. H.; YEK, P. N. Y.; MA, N. L.; CHENG, C. K.; CHONG, C. T.; LAM, S. S. Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications. **Process Safety and Environmental Protection**, p. 1–13, 2017.

LIU, C.; WANG, H.; TANG, X.; GUAN, Z.; REID, B. J.; RAJAPAKSHA, A. U.; OK, Y. S.; SUN, H. Biochar increased water holding capacity but accelerated organic carbon leaching from a sloping farmland soil in China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 995–1006, 2016.

LOGINOV, A. Y.; VISHNESKAYA, M. V.; VOSKOBOYNIKOV, T. V.; KOSOLAPOVA, A. P.; IKONNIKOV, I. A. Formation of different states of Fe in ferrisilicates. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 65, p. 1332–1337, 1991.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 651–670, 2014.

LORENZO, M. **PEDOLOGIA – Morfologia : Porosidade do Solo**. Disponível em: <<https://marianaideiasforadacaixa.files.wordpress.com/2010/10/espaco-poroso-em-solo-argiloso-arenoso-porosidade-do-solo.jpg>>. Acesso em: 10 mar. 2018.

LU, K.; YANG, X.; GIELEN, G.; BOLAN, N.; OK, Y. S.; NIAZI, N. K.; XU, S.; YUAN, G.; CHEN, X.; ZHANG, X.; LIU, D.; SONG, Z.; LIU, X.; WANG, H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 285–292, 2017.

MACHADO, F. S. **Aproveitamento energético de finos de carvão em alto forno , visando redução de emissões e obtenção de créditos de carbono**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

MAGALHÃES, A. R.; FILHO, H. C.; GARAGORRY, F. L.; GASQUES, J. G.; MOLION, L. C. B.; NETO, M. S. A.; NOBRE, C. A.; PORTO, E. R.; REBOUÇAS, O. E. The Effects of Climatic Variations on Agriculture in Northeast Brazil. In: PARRY, M. L.; CARTER, T. R.; KONIJN, N. T. (Eds.). **The Impact of Climatic Variations on Agriculture**. London: Kluwe Academic Publishers, v. 2, p. 273–377, 1988.

MAIA, C. **Produção e caracterização de biochar**. XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. **Anais...**São Carlos: 2015.

MAIA, C. M. B. DE F.; BUDZIAK, C. R.; PICCOLO, A.; MANGRICH, A. S. EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 70, p. 117–122, 2012.

MANGRICH, A. S. **Projeto de integração CAPES entre as Universidades Federais do Paraná e de Sergipe** Edital Pró-integração n° 55/2013, 2013.

MANGRICH, A. S.; CARDOSO, E. M. C.; DOUMER, M. E.; ROMÃO, L. P. C.; VIDAL, M.; RIGOL, A.; NOVOTNY, E. H. Improving the Water Holding Capacity of Soils of Northeast Brazil by Biochar Augmentation. In: SATINDER AHUJA, JAILSON B. DE ANDRADE, DIONYSIOS D. DIONYSIOU, KIRIL D. HRISTOVSKI, B. G. L.

(Ed.). **ACS Symposium Series**. Washington: American Chemical Society, v. 1206, p. 339–354, 2015.

MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V. Vanadyl ion ( $\text{VO}^{2+}$ ) as a spectroscopic probe of metal binding to nitrohumic acid. **Fuel**, v. 69, p. 925–927, 1990.

MARENGO, J. A. **Mudanças climáticas e eventos extremos no Brasil**, FBDS, 2009.

MARENGO, J. A.; TORRES, R. R.; ALVES, L. M. Drought in Northeast Brazil—past, present, and future. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 129, n. 3–4, p. 1189–1200, 2016.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and Use of Stability Constants**. 2. ed. New York: VCH, 1992.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETTA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size of a mollisol. **Soil Science**, v. 157, n. 6, p. 365–372, 1994.

MARTINS, C. R.; DE JESUS JÚNIOR, L. A. **Produção e Comercialização de Coco no Brasil Internacional: Panorama 2014**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2013.

MARTINS, M. P.; BENICIO, E. L.; JUNIOR DIAS, A. F.; DE ALMEIDA, R. B.; DE CARVALHO, A. M.; YAMAJI, F. M. Produção e avaliação de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduo celulósico proveniente da indústria de papel e celulose. **Revista Árvore**, v. 40, p. 173–180, 2016.

MATALLO JUNIOR, H. **Indicadores de desertificação: histórico e perspectivas**. Brasília: Unesco, 2001.

MATSUOKA, S.; BRESSIANI, J. A.; MACCHERONI, W.; FOUTO, I. Bioenergia de Cana. In: **Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e álcool: tecnologia e perspectivas**. Viçosa: [s.n.]. p. 577, 2010.

MEDEIROS, R. M. L.; SABAA SRUR, A. U. O.; ROQUETTE PINTO, C. L. Estudo da biomassa de aguapé, para a produção do seu concentrado protéico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 226–230, 1999.

MEFTAH, Y.; BEKKER, D.; BENHAOUA, B.; RAHAL, A.; BENHAOUA, A.; HAMZAOU, A. H. Post annealing effect on structural and optical properties of ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 13, n. 2, p. 465–474, 2018.

MELLIGAN, F.; DUSSAN, K.; AUCCAISE, R.; NOVOTNY, E. H.; LEAHY, J. J.;

HAYES, M. H. B.; KWAPINNSKI, W. Characterisation of the products from pyrolysis of residues after acid hydrolysis of Miscanthus. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 258–263, 2012.

MITCHELL, P. J.; DALLEY, T. S. L.; HELLEUR, R. J. Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 71–78, 2013.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219–1224, 2004.

MOURA, A. D.; SHUKLA, J. On the dynamics of droughts in Northeast Brazil: Observations, theory, and numerical experiments with a general circulation model. **Journal of Atmospheric Sciences**, v. 38, n. 12, p. 2653–2675, 1981.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, p. 247–255, 2011.

MUNASIR, M.; TRIWIKANTORO, T.; ZAINURI, M.; DARMINTO, D. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands. **Materials Science- Poland**, v. 33, n. 1, p. 47–55, 2015.

NAGARAJAN, R. **Drought assessment**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2010.

NICOLINI, K. P.; FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 2, p. 474–479, 2009.

NOVAK, J. M.; LIMA, I.; XING, B.; GASKIN, J. W.; STEINER, C.; DAS, K. C.; AHMEDNA, M.; REHRAH, D.; WATTS, D. W.; BUSSCHER, W. J.; SCHMBERG, H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**, v. 3, n. 843, p. 195–206, 2009.

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; DE AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T.

J. Characterisation of black carbon-rich samples by  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance. **Naturwissenschaften**, v. 93, n. 9, p. 447–450, 2006.

NOVOTNY, E. H.; DE AZEVEDO, E. R.; BONOGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; HAYES, M. H. B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 400–405, 2007.

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; DE AZEVEDO, E. R.; DE SOUZA, A. A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.

OLENDZKI, R. N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.

OLIVEIRA, E. R. **Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ORPLANA, 2006.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 110–122, 2017.

OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento**. [s.l.] UNESP/Funep, 1992.

OWENS, D. K. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741–1747, 1969.

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1319–1324, 2010.

PASSOS, P. R. DE A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

PATEL, S. I.; PATEL, N. G. Production of bioethanol using water hyacinth, an aquatic weed, as a substrate. **Environmental and Social Sciences**, v. 2, n. 1, p. 2–6, 2015.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PECHA, B.; GARCIA-PEREZ, M. Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. In: **Bioenergy: biomass to biofuels**. [s.l.] Elsevier, p. 413–442, 2015.

PERAZZA, M. C. D.; PEREIRA, D. N.; MARTINS, M. T. O Aguapé: meios de controle e possibilidades de utilização. **Revista DAE**, p. 18–25, 1985.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 7, p. 761–768, 2012.

PILLON, C. N.; MIELNICZUK, J.; MARTIN NETO, L. **Dinâmica da matéria orgânica no ambiente. Embrapa Clima Temperado**. Pelotas, 2002.

PIMENTA, A. S.; DOS SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O. Utilização de resíduos de coco (*Cocos nucifera*) carbonizado para produção de briquetes. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 137–144, 2015.

PLEANJAI, S.; GHEEWALA, S. H.; GARIVAIT, S. Environmental evaluation of biodiesel production from palm oil in a life cycle perspective. **Asian j. energy environ.**, v. 8, n. 1, p. 15–32, 2007.

QAISAR, M.; PING, Z.; REHAN, S. M.; UL, I. E.; RASHID, A. M.; YOUSAF, H. Anatomical studies on water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) under the influence of textile wastewater. **Journal of Zhejiang University SCIENCE**, v. 6B, n. 10, p. 991–998, 2005.

QIAN, L.; CHEN, B. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 373–380, 2014.

QUADROS, D. G. DE; OLIVER, A. P. M.; REGIS, U.; VALLADARES, R.; DE SOUZA, P. H. F.; FERREIRA, E. J. Biodigestão anaeróbia de dejetos de caprinos e ovinos em reator contínuo de PVC flexível. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 326–332, 2010.

QUAYLE, W. C. Biochar potential for soil improvement & soil fertility. **IREC Farmers' Newsletter**, n. 182, p. 22–24, 2010.

QUEIROZ, J. E.; GONÇALVES, A. C.; SOUTO, J. S.; FOLEGATTI, M. V.; DE SOUZA, E. R.; BARROS, M. F. C. Avaliação e monitoramento da salinidade do solo usando ferramentas de geoestatística. In: GHEYI, H. R. et al. (Eds.). **Manejo da Salinidade na Agricultura: Estudos Básicos e Aplicados**. 2. ed. Fortaleza:



Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Salinidade, 472 p., 2016.

RAFIQ, M. K.; BACHMANN, R. T.; RAFIQ, M. T.; SHANG, Z.; JOSEPH, S.; LONG, R. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*zea mays l.*) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. **PLoS ONE**, v. 11, n. 6, p. 1–17, 2016.

REICHARDT, K. **A água em sistemas agrícolas**. São Paulo: Manole, 1990.

REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. **Propriedades física do solo**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2006.

REZANIA, S.; PONRAJ, M.; DIN, M. F. M.; SONGIP, A. R.; SAIRAN, F. M.; CHELLIAPAN, S. The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 943–954, 2015.

REZENDE, E. I. P. DE. **Preparação e caracterização química e espectroscópica de “biochar” por pirólise de biomassa em baixa temperatura**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2013.

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 426–433, 2011.

RITTL, T. F.; NOVOTNY, E. H.; BALIEIRO, F. C.; HOFFLAND, E.; ALVES, B. J. R.; KUYPER, T. W. Negative priming of native soil organic carbon mineralization by oilseed biochars of contrasting quality. **European Journal of Soil Science**, v. 66, p. 714–721, 2015.

ROMITELLI, M. S. Remoção de Fósforo em efluentes secundários com emprego de macrofitas aquáticas do gênero *Eichhornia*. **Revista DAE**, n. 133, p. 63–88, 1983.

RONSSSE, F.; VAN HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, 2013.

ROSE, L. S.; LEVINSON, R. Analysis of the effect of vegetation on albedo in residential areas: Case studies in suburban Sacramento and Los Angeles, CA. **GIScience and Remote Sensing**, v. 50, n. 1, 2013.

ROSSATO, L.; ALVALÁ, R. C. S.; MARENGO, J. A.; ZEN, M.; CUNHA, A. P. M. A.; PIRES, L. B. M.; BARBOSA, H. A. Impact of Soil Moisture on Crop Yields over Brazilian Semiarid. **Frontiers in Environmental Science**, v. 5, p. 1–16, 2017.



ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids**. 1. ed. [s.l.] Academic Press, 1998.

ROUSSET, P.; CALDEIRA-PIRES, A.; SABLowski, A.; RODRIGUES, T. LCA of eucalyptus wood charcoal briquettes. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 14, p. 1647–1653, 2011.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood Chemistry and Wood Composites**. [s.l.] Boca Raton: CRC Press, p. 35–72, 2005.

RUFUS, A.; SREEJU, N.; PHILIP, D. Synthesis of biogenic hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 96, p. 94206–94217, 2016.

RULINDA, C. M.; DILO, A.; BIJKER, W.; STEIN, A. Characterising and quantifying vegetative drought in East Africa using fuzzy modelling and NDVI data. **Journal of Arid Environments**, v. 78, p. 169–178, 2012.

RUTHERFORD, D. W.; WESHAW, R. L.; ROSTAD, C. E.; KELLY, C. N. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 693–701, 2012.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 34–37, 2004.

SAI, S. R.; GANGADHAR, V.; VIJAYALAKSHMI, S.; RANJITHA, J. A. A novel gum arabic coated magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle catalysed trans-esterification of Eichhornia Crassipes Oils for the production of biodiesel. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 32, n. 15, p. 81–84, 2015.

SAMI, M.; ANNAMALAI, K.; WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, p. 171–214, 2001.

SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 1001, 2012.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual**

**para a adsorção de poluentes.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2016.

SENA, A.; BARCELLOS, C.; FREITAS, C.; CORVALAN, C. Managing the health impacts of drought in Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 10, p. 10737–10751, 2014.

SENESI, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in Soil Science**, v. 14, p. 77–130, 1990.

SENESI, N.; SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. **Soil Science**, v. 123, n. 4, p. 224–234, 1977.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761–774, 2015.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SIEBENEICHLER, E. A.; DA COSTA, L. M.; FIGUEREDO, N. A.; TRONTO, J.; ROCHA, P. A. Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de Eucalyptus cloeziana. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 8, n. 2, p. 82–94, 2017.

SILVA, K. M. D. DA; REZENDE, L. C. S. H.; DA SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 43–50, 2013.

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador-BA.** [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2008.

SILVERSTEIN, T. P. Polarity, miscibility, and surface tension of liquids. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 3, p. 253, 1993.

SINGH, B.; FANG, Y.; JOHNSTON, C. T. A Fourier-Transform Infrared Study of Biochar Aging in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, n. 3, p. 613, 2016.

SINGH, R.; BALAGURUMURTHY, B.; PRAKASH, A.; BHASKAR, T. Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 157–165, 2015.

SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A. **A introdução do**

**coqueiro no Brasil. Importância histórica e agrônômica.** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documento 47, 2002.

SOHI, S.; LOPEZ-CAPEL, E.; KRULL, E.; BOL, R. **Biochar, Climate Change and Soil: A Review to Guide Future Research** CSIRO Land and Water Science Report 05/09. Camberra: [s.n.], 2009.

SON, N. T.; CHEN, C. F.; CHANG, L. Y.; MINH, V. Q. Monitoring agricultural drought in the lower mekong basin using MODIS NDVI and land surface temperature data. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 18, n. 1, p. 417–427, 2012.

SOUSA, A. A. T. C.; FIGUEIREDO, C. C. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. **Biological Agriculture & Horticulture**, v. 32, n. 2, p. 127–138, 2016.

SOUTO, P. C.; SOUTO, J. S.; SANTOS, R. V.; ARAÚJO, G. T.; SOUTO, L. S. Decomposição de esterco dispostos em diferentes profundidades em área degradada no semi-árido da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 29, n. 1, p. 125–130, 2005.

SOUZA, B. S.; MOREIRA, A. P. D.; TEIXEIRA, A. M. R. F. TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 637–642, 2009.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; SMERNIK, R.; DAS, O.; FARID, M.; GAO, W. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 495–505, 2015.

STAINSACK, J.; MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; MACHADO, V. G.; DOS SANTOS, J. C. P.; NAKAGAKI, S. Spectroscopic investigation of hard and soft metal binding sites in synthetic melanin. **Inorganica Chimica Acta**, v. 356, p. 243–248, 2003.

STALS, M.; THIJSEN, E.; VANGRONVELD, J.; CARLEER, R.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 1–7, 2010.

STEFANIUK, M.; OLESZCZUK, P. Addition of biochar to sewage sludge decreases freely dissolved PAHs content and toxicity of sewage sludge-amended

soil. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 242–251, 2016.

STELLA MARY, G.; SUGUMARAN, P.; NIVEDITHA, S.; RAMALAKSHMI, B.; RAVICHANDRAN, P.; SESHADRI, S. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 43–53, 2016.

STEWART, C. E.; ZHENG, J.; BOTTE, J.; COTRUFO, M. F. Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 153–164, 2013.

SUDENE. **Delimitação do Semiárido**. Disponível em: <<http://sudene.gov.br/planejamento-regional/delimitacao-do-semiarido>>.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37–48, 2016.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. The role of biochar porosity and surface functionality in augmenting hydrologic properties of a sandy soil. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 139–147, 2017.

TABBI, G.; DRIESSEN, W. L.; REEDJIK, J.; BONOMO, R. P.; VELDMAN, N.; SPEK, A. I. High superoxide dismutase activity of a novel, intramolecularly imidazolato-bridged asymmetric dicopper (II) species. Design, synthesis, structure, and magnetism of copper (II) complexes with a mixed pyrazole - imidazole donor set. **Inorganic Chemistry**, v. 1669, n. 6, p. 1168–1175, 1997.

THAKKAR, J.; KUMAR, A.; GHATORA, S.; CANTER, C. Energy balance and greenhouse gas emissions from the production and sequestration of charcoal from agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 94, p. 558–567, 2016.

TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; YU, S. H.; MULLHER, J.; ANTONIETTI, M. A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 1, p. 4205–4212, 2007.

TRIANA, O.; LEONARD, J.; SAAVEDRA, F.; FERNANDEZ, N.; GALVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas del bagazo de la caña de azúcar**. México: Geplacea, 1990.

UDMALE, P.; ICHIKAWA, Y.; MANANDHAR, S.; ISHIDAIRA, H.; KIEM, A. S.

Farmers' perception of drought impacts, local adaptation and administrative mitigation measures in Maharashtra State, India. **International Journal of Disaster Risk Reduction**, v. 10, p. 250–269, 2014.

USDA. **Citrus: World Markets and Trade** United States Department of Agriculture, 2018.

USMAN, A. R. A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M.; OK, Y. S.; AHMAD, M.; AHMAD, M.; ELFAKI, J.; ABDULAZEEM, S. S.; AL-WABEL, M. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 392–400, 2015.

UZOMA, K. C.; INOUE, M.; ZAHOOOR, A.; NISHIHARA, E. Influence of biochar application on sandy soil hydraulic properties and nutrient retention. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 9, n. 3–4, p. 1137–1143, 2011.

VACCARI, F. P.; BARONTI, S.; LUGATO, E.; GENESIO, L.; CASTALDI, S.; FONASIER, F.; MIGLIETTA, F. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. **European Journal of Agronomy**, v. 34, n. 4, p. 231–238, 2011.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K. Y.; DOWIE, A.; JOSEPH, R. S.; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil**, v. 327, n. 1, p. 235–246, 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VENTURA, M.; SORRENTI, G.; PANZACCHI, P.; GEORGE, E.; TONON, G. Biochar Reduces Short-Term Nitrate Leaching from A Horizon in an Apple Orchard. **Journal of Environment Quality**, v. 42, n. 1, p. 76–82, 2013.

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, A. C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. **Biochar application to soils- A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**. [s.l.] JRC European Commission, 2010.

VOICE OF AMERICA. **New NASA data shows Brazil's drought deeper than thought**. Disponível em: <<https://www.voanews.com/a/new-nasa-data-shows-brazil-drought-deeper-than-thought/3030433.html>>.

WADT, L. H. DE O. **Avaliação de divergência genética em coqueiro**

**(*Cocos nucifera* L.) usando marcadores RAPD em amostras de plantas individuais ou compostas.** [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1997.

WANG, T. et al. Effects of biochar addition on evaporation in the five typical Loess Plateau soils. **Catena**, v. 162, n. November 2017, p. 29–39, 2018.

WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55–63, 2017.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 2018.

WILHITE, D. A. Drought as a natural hazard: Concepts and definitions. **Drought: A Global Assessment**, p. 3–18, 2000.

WILHITE, D. A.; SIVAKUMAR, M. V. K.; PULWARTY, R. Managing drought risk in a changing climate: The role of national drought policy. **Weather and Climate Extremes**, v. 3, p. 4–13, 2014.

WINDEATT, J. H.; ROSS, A. B.; WILLIAMS, P. T.; FORSTER, P. M.; NAHIL, M. A.; SINGH, S. Characteristics of biochars from crop residues : Potential for carbon sequestration and soil amendment. **Journal of Environmental Management.**, v. 146, p. 189–197, 2014.

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; STREET-PEROTT, F. A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate. **Nature Communications**, v. 1, n. 56, p. 1–9, 2010.

WU, W. X. et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass & Bioenergy**, v. 47, p. 268–276, 2012.

YADAV, A.; ANSARI, K. B.; GAIKAR, V. G.; PANDIT, A. B. Vacuum pyrolysed biochar for soil amendment. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. S177–S185, 2016.

YAKOUT, S. M. Physicochemical Characteristics of Biochar Produced from Rice Straw at Different Pyrolysis Temperature for Soil Amendment and Removal of Organics. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 87, n. 2, p. 207–214, 2017.

YANG, F.; LEE, X.; THENG, B. K. G.; WANG, B.; CHENG, J.; WANG, Q. Effect of biochar addition on short-term N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions during repeated drying and wetting of an anthropogenic alluvial soil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 3, p. 635–647, 2016.



YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YASIN, M. H. M.; MAMAT, R.; NAJAFI, G.; ALI, O. M.; YUSOP, A. F.; ALI, M. H. Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. April 2016, p. 1034–1049, 2017.

YU, O.-Y.; HARPER, M.; DOMERMUTH, D. Characterization of biochar and its effects on the water holding capacity of loamy sand soil: comparison of hemlock biochar and switchblade grass biochar characteristics. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, p. 1474–1479, 2017.

ZABANIOTOU, A.; STAVROPOULOS, G.; SKOULOU, V. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 2, p. 320–326, 2008.

ZHANG, F. S.; YAMASAKI, S. ICHI; NANZYU, M. Application of waste ashes to agricultural land - Effect of incineration temperature on chemical characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 264, n. 3, p. 205–214, 2001.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHAO, S. X.; TA, N.; WANG, X. D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, p. 1–15, 2017.

ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; LIN, C.; WANG, F.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338–344, 2013.

ZHOU, G. et al. Quantifying the hydrological responses to climate change in an intact forested small watershed in Southern China. **Global Change Biology**, v. 17, n. 12, p. 3736–3746, 2011.

ZIBETTI, D. W.; BARROSO, L. A. **Agroudustry: Uma análise no contexto socioeconômico e jurídico brasileiro**. [s.l.] Leud, 2009.